

建筑施工工程师技术丛书

---

# 混凝土外加剂原理与应用

张冠伦 编著

中国建筑工业出版社

建筑施工工程师技术丛书

---

# 混凝土外加剂原理与应用

张冠伦 编著

中国建筑工业出版社

本书是建筑施工工程师技术丛书之一，介绍了混凝土外加剂的定义、分类、性能、基本作用原理和在工程中的应用，特别对掺减水剂混凝土的性能和应用技术作了详细阐述。为方便读者查找，书后的附录中列出了各种混凝土外加剂的技术标准和全国混凝土外加剂的生产企业。

本书可供从事土木、建筑工程管理及施工、混凝土材料及制品的研究、设计、生产等方面的技术人员参考，也可供有关院校师生阅读。

建筑施工工程师技术丛书  
混凝土外加剂原理与应用  
张冠伦 编著

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)  
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销  
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 8<sup>1</sup>/<sub>8</sub> 字数: 218千字

1989年8月第一版 1989年8月第一次印刷

印数: 1—7,170 册 定价: 5.50元

ISBN7-112-00682-1/TU·476

(5802)

## 出版说明

---

当前,新技术革命浪潮冲击着一切经济部门,建筑业也不例外。许多现代化的科学技术方法和管理手段正逐步地应用在建筑业中,取得了越来越大的经济效益。党的十一届三中全会以来,我国的建筑事业得到了蓬勃发展,各种现代化的建筑如雨后春笋,逐年增多。常年奔波在施工生产第一线的建筑施工工程师们,担负着繁重而复杂的施工任务。他们渴望学习新技术,提高业务水平;渴望更新自己的知识以适应现代化的要求。从科学技术的发展和四化建设的需要考虑,对在职科技人员进行继续教育的重要性和迫切性也日益突出。为此,我们组织出版了这套丛书,希望这套书能对他们有所裨益,并在工程实践中广泛应用新技术,建造出更多优良的工程,取得更佳的经济效益。

城乡建设环境保护部曾委托同济大学、重庆建筑工程学院、哈尔滨建筑工程学院从一九八一年开始举办建筑施工工程师进修班。这套丛书就是根据这些班的教学内容,结合当前施工技术的发展,将施工新技术、新材料、新结构的课题适当加多,以同济大学的老师为主组织编写的。可作为工程师进修班的教材,也可作为建筑施工工程师和有关人员自学参考。计划列题十余种,三年左右出齐。成书时尽量做到内容完整系统,文字叙述深入浅出,以便于现场施工工程师和技术员自学。当然,书中的内容选材是否适当,能否满足读者的要求,还希望广大读者提出意见,以便我们改进。谢谢!

城乡建设环境保护部干部局

中国建筑工业出版社

1986年6月



## 前 言

---

混凝土是一类量大面广的建筑材料。数十年来，混凝土技术进入了新的发展阶段，其应用范围也在进一步扩大。目前，混凝土已应用于高层建筑、大跨度桥梁、海洋开发和核反应堆等土木、建筑工程。新结构、新工艺的发展，要求混凝土具有调凝、降低水化热、大流动度、早强、高强、轻质和高耐久性等性能。同时，要求制备能耗低、成本低、适于快速施工的混凝土。上述材料及工艺目标的实现，往往离不开外加剂所作的“贡献”。

混凝土外加剂是一门新的并涉及面较为广泛的材料科学与工程的一个分支，现在，愈来愈多的人承认外加剂是混凝土中除水泥、砂、石和水之外不可缺少的第五种组分，这的确是认识上的很大进步。但是，人们对外加剂的认识深度，当然不会一样，尤其对外加剂混凝土的性能与应用技术的认识，有待进一步深化，以便更好地开发应用混凝土外加剂，期待在混凝土施工中取得更好的技术经济效益。

本书论述了掺减水剂混凝土外加剂的发展、基本作用原理和混凝土的性能和应用技术。同时，为方便查阅和选用适宜的外加剂，特将混凝土外加剂的技术标准、全国混凝土外加剂生产企业简明表等列于附录中。

在撰写本书过程中，笔者较注重吸收国内外同行新近在理论研究和应用技术方面的成果，力求将基本原理与工程实践相结合，尽可能反映当前混凝土外加剂科学技术的进展与水平。

在本书出版之际，笔者向曾为本书提供文献资料并给于热情帮助的专家、学者表示诚挚的谢意。

混凝土外加剂技术发展日新月异，有些已较成熟和完整，但

# 目 录

第一章 绪论	1
1.1 混凝土外加剂的现状与发展	1
1.2 混凝土外加剂的定义及分类	4
第二章 水泥混凝土材料	7
2.1 水泥	7
2.1.1 硅酸盐水泥与普通硅酸盐水泥	7
2.1.2 掺混合材料的硅酸盐水泥	24
2.2 集料	28
2.2.1 集料的作用和类别	28
2.2.2 集料的主要技术性质	29
2.3 混凝土拌合用水	40
2.4 混凝土外加剂	40
2.5 普通混凝土配合比设计	40
2.5.1 新拌混凝土的和易性及其影响因素	40
2.5.2 硬化混凝土的强度及影响因素	42
2.5.3 混凝土配合比设计	45
第三章 混凝土减水剂的物理化学性质	54
3.1 表面活性剂的基本性质和作用	54
3.1.1 表面活性剂	54
3.1.2 表面活性剂的基本性质和作用	56
3.1.3 几类表面活性剂基团对水泥水化的影响	64
3.2 减水剂对新拌混凝土流变性质的影响	66
3.2.1 流变学大意	67
3.2.2 新拌混凝土的流变方程	68
3.2.3 新拌混凝土流变参数 $\tau_0$ 与 $\eta$ 的含义	70
3.2.4 减水剂对新拌混凝土流变性质的影响	70

3.3 减水剂对新拌混凝土的作用机理 .....	72
3.3.1 塑化—减水作用 .....	72
3.3.2 调凝作用 .....	75
第四章 混凝土减水剂 .....	76
4.1 减水剂对新拌混凝土性能的影响 .....	77
4.1.1 对混凝土和易性的影响 .....	77
4.1.2 对混凝土减水率的影响 .....	80
4.1.3 对混凝土泌水性的影响 .....	82
4.1.4 对水泥水化热的影响 .....	84
4.1.5 对混凝土凝结时间的影响 .....	84
4.1.6 对水泥水化过程中pH值的影响 .....	88
4.1.7 对混凝土含气量的影响 .....	89
4.2 减水剂对硬化混凝土物理力学性能的影响 .....	90
4.2.1 对水泥石结构的影响 .....	90
4.2.2 对抗压强度的影响 .....	92
4.2.3 对抗拉强度的影响 .....	95
4.2.4 对弹性模量的影响 .....	95
4.2.5 对极限拉伸应变及泊桑比的影响 .....	96
4.2.6 对收缩及徐变的影响 .....	97
4.2.7 对疲劳性能的影响 .....	101
4.3 减水剂对混凝土耐久性能的影响 .....	104
4.3.1 减水剂对混凝土抗冻融性能的影响 .....	105
4.3.2 减水剂对混凝土抗渗性能的影响 .....	108
4.3.3 减水剂对混凝土碳化及钢筋锈蚀的影响 .....	109
4.4 常用的几类混凝土减水剂 .....	112
4.4.1 木质素系减水剂 .....	112
4.4.2 萘磺酸盐系减水剂 .....	114
4.4.3 水溶性密胺树脂类减水剂 .....	118
4.4.4 其他类减水剂 .....	118
4.5 掺减水剂混凝土的配合比设计调整 .....	120
4.5.1 减水增强 .....	120
4.5.2 节省水泥 .....	120
4.5.3 改善新拌混凝土的和易性 .....	121

4.5.4 计算实例 .....	122
第五章 混凝土引气剂及引气减水剂 .....	126
5.1 引气量与气泡分布状态 .....	127
5.1.1 影响引气量的因素 .....	127
5.1.2 气泡分布状态及其影响 .....	131
5.2 引气剂对混凝土性质的影响 .....	132
5.2.1 对和易性的影响 .....	132
5.2.2 对泌水、沉降的影响 .....	133
5.2.3 对凝结硬化以及力学性质的影响 .....	134
5.2.4 对耐久性的影响 .....	134
5.2.5 掺引气剂混凝土的变形特征 .....	138
5.3 引气剂的应用 .....	140
5.3.1 应用范围 .....	140
5.3.2 注意事项 .....	140
第六章 混凝土调凝剂 .....	142
6.1 无机盐类调凝剂的作用原理 .....	142
6.1.1 电解质盐类对水泥-水体系凝聚过程的影响 .....	142
6.1.2 难溶电解质的溶度积规则 .....	144
6.2 速凝剂 .....	146
6.2.1 品种及组成 .....	146
6.2.2 速凝增强作用原理 .....	147
6.2.3 速凝剂对混凝土性质的影响 .....	150
6.2.4 速凝剂的应用 .....	151
6.3 早强剂(加速剂) .....	152
6.3.1 早强剂的分类 .....	152
6.3.2 氯化钙早强剂 .....	153
6.3.3 三乙醇胺复合早强剂 .....	158
6.3.4 硫酸盐复合早强剂 .....	159
6.3.5 硫酸盐类早强剂对混凝土性质的影响 .....	165
6.4 缓凝剂 .....	168
6.4.1 种类及组成 .....	168
6.4.2 缓凝剂作用机理假说 .....	169
6.4.3 缓凝剂对混凝土性质的影响 .....	170

6.4.4 缓凝剂的使用	170
第七章 其他类混凝土外加剂	172
7.1 膨胀剂	172
7.1.1 硫铝酸钙类膨胀剂	172
7.1.2 石灰类膨胀剂	173
7.1.3 铁粉类膨胀剂	173
7.2 防水剂	174
7.2.1 无机质防水剂	174
7.2.2 有机质防水剂	175
7.3 加气剂(发气剂)及泡沫剂	176
7.3.1 加气剂(发气剂)	176
7.3.2 泡沫剂	177
7.4 阻锈剂	177
7.5 碱—集料反应抑制剂	178
第八章 混凝土外加剂应用技术	179
8.1 外加剂的掺量	180
8.2 减水剂对水泥的适应性	184
8.3 减水剂掺加技术	185
8.3.1 先掺法	186
8.3.2 同掺法	186
8.3.3 后掺法	187
8.4 混凝土坍落度损失的控制	189
第九章 外加剂在混凝土工程中的应用	192
9.1 高强混凝土	192
9.1.1 高强混凝土的配制	192
9.1.2 高强混凝土的主要性能	194
9.1.3 高强混凝土的应用	197
9.1.4 施工注意事项	197
9.2 中、低标号混凝土	199
9.2.1 常温下外加剂的选用	199
9.2.2 夏季和冬季施工用外加剂的选用	200
9.3 大体积混凝土	209
9.3.1 大体积混凝土中外加剂的作用	209

9.3.2 应用实例.....	212
9.4 防水混凝土.....	214
9.4.1 引气剂防水混凝土.....	215
9.4.2 减水剂防水混凝土.....	217
9.4.3 三乙醇胺防水混凝土.....	218
9.4.4 氯化铁防水混凝土.....	219
9.5 泵送混凝土.....	220
9.6 流态混凝土.....	223
9.7 蒸养混凝土.....	225
9.8 引气塑化砂浆.....	228

## 附录

附录1 混凝土外加剂的技术标准.....	230
附录2 我国混凝土外加剂生产企业简明表.....	234
参考文献.....	249

# 第一章 绪 论

---

## 1.1 混凝土外加剂的现状与发展

混凝土是已有一个半世纪历史的传统材料，估计在今后相当长的历史时期内，它仍将是一类主要的建筑材料。随着科学技术的不断发展，对混凝土的性能提出了各种新的更高的要求。从本世纪四十年代开始推广混凝土外加剂以来，它的进展不但从微观、亚微观层次改变了硬化混凝土的内部结构，并且在工艺过程中改变了新拌混凝土的内部结构。这对于混凝土技术来说，亦可称为是一次革命。

混凝土（包括砂浆及净浆）中合理掺加一定量的外加剂，可达到提高混凝土早期或各龄期强度，改善施工操作条件，延缓或降低水化热，调节凝结时间，改善泵送性，节约水泥用量和节能等目的。最早使用的外加剂主要为氯化钙、氯化钠和石膏等无机盐类。1935年美国的E. W. Scripture首先研制成以木质素磺酸盐为主要成分的塑化剂。而混凝土外加剂的迅速开发和应用，还是在六十年代开始。随着混凝土制品种类的日益增多，结构物的日益复杂并向大型化发展，出现了许多超大型的特种混凝土结构物（如海上钻采平台、大跨度桥梁、运输液化气的水泥船、贮油罐和钢筋混凝土塔等）。这些新型混凝土制品和特殊工程，仅仅依靠已有的振动、加压、真空等工艺已不再能满足施工要求。迫切需要为混凝土制备及施工提供性能各异的多种外加剂。

据不完全统计，目前全世界混凝土外加剂产品已达四、五百种之多。北欧、日本、澳大利亚等国家已几乎在所有的混凝土

土工程及制品中使用各种减水剂或其他外加剂。美国、加拿大、联邦德国、苏联、英国等外加剂的使用率大致占50~80%，其他国家采用外加剂的比例也在与日俱增。在外加剂的添加方法上，也正在不断革新，有的采用在混凝土拌合时或拌合前添加的同掺法、先掺法，有的采用在混凝土拌合后经一定时间，才一次或分数次添加的后掺法，也有采用在制造水泥过程中添加的成为新品种水泥。从外加剂的功能和广泛被应用来看，当代混凝土材料与技术的发展同外加剂应用技术的进步是分不开的。

1962年日本花王石碱公司的服部健一博士等，首先研制成以 $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物钠盐为主要成分的减水剂，简称萘系减水剂。这类减水剂具有减水率高，基本上不影响混凝土的凝结时间和不引气（引气量小于2%）等特点。适宜于制备高强（抗压强度达100MPa）或大流动性（坍落度可达20cm以上）混凝土。我国所生产的同类产品有NF、FDN、SN-2、UNF-2和JN等品种。

1964年联邦德国研制成磺化三聚氰胺甲醛树脂减水剂，简称密胺树脂系减水剂。该类减水剂与萘系减水剂同样具有减水率高、早强效果好、低引气量等特点，同时对蒸养混凝土制品和铝酸盐（主要为 $C_3A$ ）含量高的水泥制品的适应性较好，能制备高强或大流动性混凝土。我国所生产的同类产品有SM等品种。

六十年代苏联研制成一种由环氧氯丙烷与甲苯二胺聚合而成的水溶性环氧树脂外加剂，简称NO89。这种外加剂对混凝土具有良好的增强效果，尤其能使混凝土的抗折强度显著提高，此外，也能使混凝土的抗裂、抗渗等性能得到改善。

美国、日本等国家为改善混凝土的和易性、耐久性及其他物理力学性能，广泛采用引气减水剂（Air Entraining Admixtures），简称AE剂。我国所生产的该类产品有CON-A、KF等引气剂和微沫剂。

为满足混凝土工程中速凝、早强、缓凝、引气等不同要求，各种有机及无机物复合的外加剂不断涌现。当然，应用最为广泛



的还是木质素磺酸钙减水剂，即木钙减水剂。

由于萘系和密胺树脂系等高效减水剂对混凝土改性方面的重要贡献，使减水剂成为继钢筋混凝土和预应力混凝土之后，混凝土发展史中又一次重大的技术突破。以高效减水剂的研制和应用为标志，使混凝土技术进入由塑性→干硬性→流动性的第三代。

随着混凝土材料科学的发展，近代测试手段的采用，开展多学科的研究（界面物理化学、水泥化学、胶体化学、混凝土学等），使混凝土外加剂技术成为材料科学与工程的一个重要分支。

随着减水剂应用技术的发展，推动了混凝土新工艺的不断进步。混凝土中掺加适量的减水剂可制备自密实、大流动性混凝土，施工中可采用泵送浇注新工艺，施工效率大大提高。滑模及大模板施工工艺中采用复合早强减水剂，不但可提高混凝土的早期强度，节省模板和加快模板周转，而且还可使新拌混凝土具有较好的和易性，满足保水性和粘稠性等方面性能的要求。商品混凝土的迅速发展，减水剂起着十分重要的作用。

我国在五十年代开始生产和使用以松香皂为主要成分的引气剂，以氯盐为主要成分的早强剂，以及以纸浆废液为原料的塑化剂。近十五年来，国内的研究单位、高等院校和生产使用单位，相继从事混凝土外加剂的研究、开发和推广应用。据1987年苏州水泥制品研究院高级工程师张云理同志的统计，目前我国从事混凝土外加剂的生产企业已有100余家，产品牌号达200余个，年生产能力可达22万吨。可以说品种较齐全，研究和生产已具有相当高的水平，如高效减水剂和木质素磺酸钙减水剂已达到国外同类产品的先进水平并已有部分出口外销，在早强减水剂、防冻剂、速凝剂和膨胀剂等方面有所创新。总之，我国在混凝土外加剂的研究、生产、推广应用等诸方面已取得可喜的成绩。但总体来说，我国在混凝土外加剂的应用范围仍不太广泛，应用外加剂的水泥量仅占水泥总量的15%左右。国家计委要求在“七、五”期末，混凝土外加剂的使用量占整个混凝土量的40%，其中，重点

工程要求达70%。

由于近几年来，混凝土外加剂的发展较为迅速，因而存在盲目发展产品；不少生产企业的技术及管理水平比较低下；某些产品的质量不够稳定；使用技术较落后等问题。所有这些问题，有待从事混凝土外加剂方面工作的研究、生产和推广应用等各界人士共同努力。相信不会太久，我国在混凝土外加剂的发展方面，必将会出现一个崭新的局面。

## 1.2 混凝土外加剂的定义及分类

混凝土外加剂的确切定义，目前仍不统一。根据中华人民共和国国家标准“混凝土外加剂的分类、命名与定义”提出如下定义。混凝土外加剂是在拌制混凝土过程中掺入，用以改善混凝土性能的物质。掺量一般不大于水泥重量的5%（特殊情况除外）。

按上述定义，混凝土外加剂与水泥混合材料有所区别。一般，混合材料的掺量均较大（远远大于5%），并且大多在生产水泥过程中掺入的。为满足水泥性能的特殊要求而掺加的少量物质，如调凝剂石膏和助磨剂等，一般都不划归为混凝土外加剂的范畴。

混凝土外加剂按其功能分为四类：

改善混凝土拌合物流动性能的外加剂。包括各种减水剂、引气剂或泵送剂等。

调节混凝土凝结时间和硬化性能的外加剂。包括缓凝剂、早强剂和速凝剂等。

改善混凝土耐久性的外加剂。包括引气剂、防水剂和阻锈剂等。

改善混凝土其他性能的外加剂。包括加气剂、膨胀剂、防冻剂、着色剂、防水剂和泵送剂等。

混凝土外加剂的具体名称及定义如下。

普通减水剂 (Water-Reducing Admixture)：在混凝土坍落度基本相同的条件下，能减少拌合用水量的外加剂。

早强剂 (Hardening Accelerator Admixture)：加速混凝土早期强度发展的外加剂。

缓凝剂 (Set Retarder Admixture)：延长混凝土凝结时间的外加剂。

引气剂 (Air Entraining Admixture)：在搅拌混凝土过程中能引入大量均匀分布、稳定而封闭的微小气泡的外加剂。

高效减水剂 (Superplasticizer Admixture)：在混凝土坍落度基本相同的条件下，能大幅度减少拌合用水量的外加剂。

早强减水剂 (Hardening Accelerating and Water Reducing Admixture)：兼有早强和减水功能的外加剂。

缓凝减水剂 (Set Retarding and Water-Reducing Admixture)：兼有缓凝和减水功能的外加剂。

引气减水剂 (Air Entraining and Water-Reducing Admixture)：兼有引气和减水功能的外加剂。

防水剂 (Water Repellent Admixture)：能降低混凝土在静水压力下透水性的外加剂。

阻锈剂 (Anti-Corrosion Admixture)：能抑制或减轻混凝土中钢筋或其他预埋金属锈蚀的外加剂。

加气剂 (Gas Forming Admixture)：混凝土制备过程中因发生化学反应放出气体，而使混凝土中形成大量气孔的外加剂。

膨胀剂 (Expanding Admixture)：能使混凝土产生一定的体积膨胀的外加剂。

防冻剂 (Anti-Freezing Admixture)：能使混凝土在负温下硬化，并在规定时间内达到足够防冻强度的外加剂。

着色剂 (Colouring Admixture)：能制备具有稳定色

彩混凝土的外加剂。

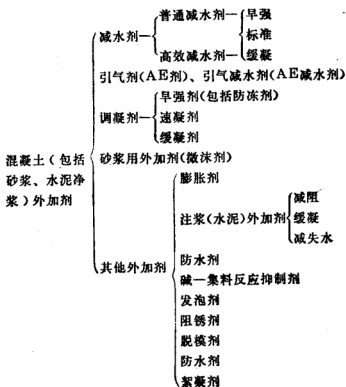
速凝剂 (Flash Setting Admixture)：能使混凝土迅速硬化的外加剂。

泵送剂 (Pumping Aid Admixture)：能改善混凝土拌合物泵送性能的外加剂。

表1-1为混凝土外加剂的分类。

混凝土外加剂分类一览表

表 1-1



## 第二章 水泥混凝土材料

由胶结材（无机的、有机的或无机有机复合的）、颗粒状集料以及必要时加入化学外加剂和矿物掺合料组分、经合理配合的混合料，加水拌合硬化后形成具有堆聚结构的复合材料称为混凝土。目前应用最广的仍然是由无机胶结材制成的混凝土，其中尤以普通混凝土的历史最为悠久，应用最广泛，用量最多。

普通混凝土是指由水泥、粗细集料（碎石或卵石及硅质砂）加工拌和，经水化硬化而成的一种人造石，主要作为结构材料使用。

普通混凝土的力学性能和耐久性与所选用的组成材料有着密切的关系。

### 2.1 水 泥

#### 2.1.1 硅酸盐水泥与普通硅酸盐水泥

凡以适当成分的生料烧至部分熔融，所得以硅酸钙为主要成分的硅酸盐水泥熟料，加入适量石膏，磨细制成的水硬性胶凝材料，称为硅酸盐水泥。由硅酸盐水泥熟料，掺入不大于15%的活性混合材或不大于10%的非活性混合材以及适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料称为普通硅酸盐水泥。

##### 一、硅酸盐水泥的生产及矿物组成

硅酸盐水泥的生产可概括为两磨一烧，生产工艺流程见图2-1。

生料在煅烧过程中，分解出氧化钙、氧化硅、氧化铝和氧化铁。随着温度的升高，氧化钙将与氧化硅、氧化铝和氧化铁相结合，形成以硅酸钙为主要成分的熟料矿物。水泥形成的热化学反

应情况如表2-1所列。

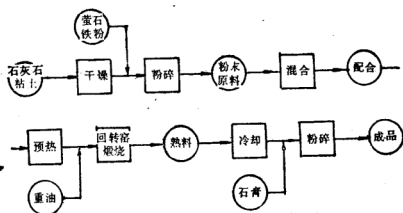


图 2-1 水泥生产工艺流程(干法)

水泥形成的热化学反应情况

表 2-1

温 度 °C	反 应	热 变 化
100	自由水蒸发	吸 热
>500	粘土结合水逸出	吸 热
≥900	CaCO <sub>3</sub> 分解 粘土的无定形脱水产物结晶	吸 热 放 热
900~1200	发生化合反应, 大量形成C <sub>3</sub> S、C <sub>2</sub> S和C <sub>4</sub> AF	放 热
1250~1280	开始出现液相, 从而创造了C <sub>3</sub> S吸收CaO生成C <sub>3</sub> S的条件	吸 热
1280~1450	液相继续形成, 水泥化合物完全形成	总的热平衡为吸热

高温烧成并经急冷的水泥熟料矿物主要有:

硅酸三钙 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , 简写为 $\text{C}_3\text{S}$ , 含量37~60%;

硅酸二钙 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , 简写为 $\text{C}_2\text{S}$ , 含量15~37%;

铝酸三钙 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , 简写为 $\text{C}_3\text{A}$ , 含量7~15%;

铁铝酸四钙 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 简写为 $\text{C}_4\text{AF}$ , 含量

10~18%。

水泥是几种熟料矿物的混合物，各种熟料矿物单独与水作用时表现出的特性列于表 2-2。改变矿物成分间的比例，水泥的性质即发生相应的变化，并可望制得各种不同性质的水泥品种。如表 2-3 中所列水泥品种的矿物含量就各具特点，与普通硅酸盐水泥相比：早强硅酸盐水泥的 3d、7d 强度相当于普通硅酸盐水泥 7d、21d 的强度，有利于缩短施工周期和冬季施工。超早强硅酸盐水泥的早期强度更高，它的 1d 强度相当于普通硅酸盐水泥 7d 的强度。低热硅酸盐水泥具有水化热低、干缩小、耐化学侵蚀等特点。

水泥矿物的水化特性

表 2-2

矿物名称	强 度 发 展		水 化 热	耐化学侵蚀	干 缩
	早 期	后 期			
C <sub>3</sub> S	大	大	中	中	中
C <sub>2</sub> S	小	大	小	稍大	小
C <sub>3</sub> A	大	小	大	小	大
C <sub>4</sub> AF	小	小	小	大	小

各种硅酸盐水泥中矿物含量(%)

表 2-3

矿物名称	普通水泥	低热水泥	早强水泥	超早强水泥	耐硫酸盐水泥
C <sub>3</sub> S	52	41	65	68	57
C <sub>2</sub> S	24	34	10	5	23
C <sub>3</sub> A	9	6	8	9	2
C <sub>4</sub> AF	9	13	9	8	13

耐硫酸盐硅酸盐水泥通过显著降低 C<sub>3</sub>A 含量的措施，提高耐硫酸盐的侵蚀性质，适用于硫酸盐侵蚀性强的海港建筑物及下水道等工程设施。

## 二、硅酸盐水泥的水化、凝结和硬化

水泥用一定量的水调和后，便形成能粘结砂、石集料的可塑浆

体,随后失去可塑性,变成具有强度的石状体,称水泥石,同时伴随着水泥浆体系的放热、水泥石的体积变化及机械强度的增长。因此研究水泥加水后的水化、硬化过程、水化产物的性质、水泥石的性质等对水泥的生产、应用及研制新型工程材料都有重要意义。

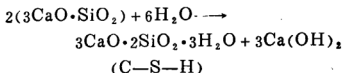
## (一) 水泥的水化

### 1. 硅酸钙的水化

硅酸三钙和硅酸二钙占水泥熟料矿物含量的75%左右,水泥石的性质在很大程度上取决于硅酸钙的水化及其生成物的性质。

#### (1) 硅酸三钙的水化

硅酸三钙的水化反应化学式可由下式表示:



式中C—S—H为水化硅酸钙。水化硅酸钙中C/S(碱硅比值)与液相中CaO浓度有关,当液相中CaO浓度为0.06~0.11g/l时,生成C/S小于1的水化硅酸一钙;CaO浓度为0.11~1.12g/l时,生成C/S为0.8~1.5的 $\text{C}_{0.8 \sim 1.5}\text{SH}_{0.5 \sim 2.6}$ 的水化硅酸钙,称为C—S—H(I);当CaO浓度>1.12g/l时,生成C/S>1.5的 $\text{C}_{1.5 \sim 2.6}\text{SH}_{1 \sim 4}$ 的水化硅酸钙,称为C—S—H(II);当液相中CaO浓度达到饱和后,水化产物就由C—S—H(II)和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 组成。水化过程中液相中CaO浓度变化很大,因此用C—S—H来表示是适当的。水化硅酸钙的结晶度极差,接近无定形,因而将硅酸钙水化物称为C—S—H凝胶。

#### (2) 硅酸二钙的水化

与水化反应速率很快的硅酸三钙相比,硅酸二钙的水化速率相应较慢,用水化过程中不同龄期的结合水测定值来反应其水化程度和速率,二者相比列于表2-4。

快速冷却的水泥熟料中含有的硅酸二钙,是一种在常温下稳定的具有较高活性的矿物,称为 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 。 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\text{C}_3\text{S}$ 相比,由表2-4所列可见,水化速率仍较慢,但从完全水化反应时产生

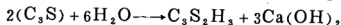
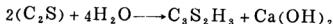


不同龄期硅酸盐矿物的结合水值测定结果

表 2-4

矿 物  名 称	水 化 时 间										完 全 水 化	
	3d		7d		28d		90d		180d		结 合 水 (%)	水 化 程 度 (%)
	结合水 (%)	水化程度 (%)	结合水 (%)	水化程度 (%)	结合水 (%)	水化程度 (%)	结合水 (%)	水化程度 (%)	结合水 (%)	水化程度 (%)		
$C_3S$	4.88	36	6.15	46	9.20	69	12.49	93	12.89	93	13.40	100
$C_2S$	0.12	1	1.05	11	1.12	11	2.87	29	2.91	30	9.85	100

的C—S—H凝胶数量的角度看， $\beta$ - $C_2S$ 具有很高的潜在活性：

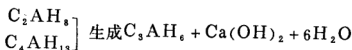


由反应式可知，每100g  $C_2S$ 可产生99.4g C—S—H凝胶，而100g  $C_3S$ ，仅产生75g C—S—H凝胶。由此可见， $\beta$ - $C_2S$ 的存在，对水泥石后期强度的增长起重要作用。

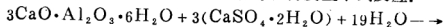
## 2. 铝酸盐和铁铝酸盐的水化

### (1) 铝酸三钙的水化

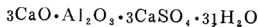
铝酸三钙由于其高的溶解性、迅速放热并析出六方板状晶体  $C_2AH_6$  和  $C_4AH_{13}$  水化物而产生速凝。 $C_2AH_6$  和  $C_4AH_{13}$  水化物在常温下是不稳定的，随着时间的延长，尤其是当温度升高时，将发生转化：



加入石膏后，生成的水化铝酸钙又能与石膏发生下列反应：



水化铝酸三钙                      二水石膏



三硫型水化硫铝酸钙

生成的水化硫铝酸钙是难溶于水的稳定针状晶体，这些针状晶体覆盖在  $C_3A$  的表面，阻止其进一步水化而使凝结延缓，因此，

12

显的强度并逐渐发展成为坚硬的水泥石，这一过程称为“水泥的硬化”。在整个水化过程中，凝结和硬化是一个连续的过程，凝结标志着水泥浆失去流动性而具有一定的塑性结构强度，硬化标志着水泥浆固化后所建立的网状结构具有的一定的机械强度。

根据水化反应速度的变化和组织结构形成特点，硅酸盐水泥的水化过程可分为四个阶段：初始反应期、休止（诱导）期、凝结期和硬化期。

水泥与水混合后立即发生水化反应，反应从颗粒表面开始，形成相应的水化物，水化物溶解于水，暴露出新的表面，使反应继续进行。在初始阶段，水化进行很快，由于各种水化物溶解度很小，水化物的生成速度大于水化物向溶液中扩散的速度，很快就在水泥颗粒周围达到过饱和，形成以水化硅酸钙为主体的半渗透膜层，包围在水泥颗粒表面。膜层的形成减缓了外部水分向内渗入和水化物向外扩散的速度，使水化反应变慢。当水分渗入膜内的速度大于水化物通过膜层向外扩散的速度时，产生渗透压力，使膜层破裂，由于膜层的破裂，使周围饱和程度较低的溶液有可能与尚未水化的内核接触，而使反应速度加快。水泥凝胶体膜层的向外增厚和随后的破裂延伸，使原来水泥颗粒之间被水所占的空隙逐渐缩小，而包有凝胶体的颗粒则逐渐接近，以至在接触点相互粘结，这个过程的进展，使水泥浆的可塑性逐渐降低，这就是水泥的凝结过程。在这阶段有二个反应占主导地位： $C_3A$  和  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  反应生成水化硫铝酸钙； $C_3S$  水化生成水化硅酸钙凝胶和  $Ca(OH)_2$ 。在凝结终了时，约有15%的水泥水化。

水泥颗粒之间不断缩小的空隙称为毛细孔。毛细孔中的溶液，其中的水分有一部分消耗于水化，水化物数量则逐渐增多，形成的凝胶体进一步填充毛细孔，使浆体逐渐产生强度而进入硬化阶段。水泥硬化可持续相当长的一段时间。根据F.M. Lea的资料，水泥粒子9个月的水化深度为5~9 $\mu m$ 。在一般情况下，大于10 $\mu m$ 的水泥粒子约占水泥重的50%，水泥的最大粒径可达100 $\mu m$ 。因此，在长期养护下在水泥石中还可能存在着未水化的水

泥核。

基于反应速度和物理化学的主要变化，可将水泥的凝结硬化分为以下阶段：

凝结硬化阶段	放 热 反 应 速 度	持 续 时 间	主要的物理化学变化
初始反应期	40cal/g·h	5~10min	初始溶解和水化
休 止 期	1cal/g·h	1 h	形成膜层
凝 结 期	6h内逐渐增至5cal/g·h	6 h	膜层破裂，水化继续
硬 化 期	24h内降至1cal/g·h	至若干年	凝胶体充填毛细孔

水泥的凝结硬化过程见图2-2。

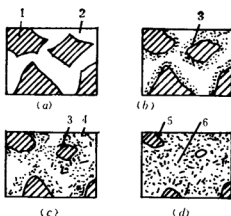


图 2-2 水泥凝结硬化过程示意

(a) 分散在水中未水化的水泥颗粒；(b) 在水泥颗粒表面形成凝胶膜层；  
(c) 膜层长大并互相连接（凝结）；(d) 凝胶体进一步发展，填充毛细孔（硬化）

1—水泥颗粒；2—水分；3—凝胶；4—晶体；5—水泥颗粒的未水化内核；  
6—毛细孔

在水泥浆体系内，这些物理化学变化（形成凝胶体膜层、膜层增厚和破裂，凝胶体充填剩余毛细孔）不能按时间截然分开，在不同阶段由不同的变化起主导作用。硬化后的水泥石是由凝胶体（凝胶和晶体）、未水化水泥内核和毛细孔组成。根据水化程

度和水灰比(水和水泥的重量比值)的不同,也可以由水泥凝胶与其余两者之一组成,甚至完全由水泥凝胶组成。由各种水化物组成的水泥凝胶,具有空间网格结构,其主要组分为水化硅酸钙凝胶。水泥凝胶网格结构中的孔隙称为凝胶孔,凝胶孔的大小为 $15\sim 30\text{\AA}$ ,较水分子大一个数量级。水泥凝胶的孔隙率约为28%。水泥凝胶的孔隙率是水泥的一种特性,在很大程度上与水灰比和水化进展无关。水泥凝胶是水泥石中起胶结作用的物质,随着水泥水化反应的进行,水泥石中水泥凝胶的体积增加,而毛细孔体积则减小,水泥石的强度随之增加。

根据水泥石组织结构的特点,T.C.鲍威尔斯(Powers)研究了胶空比与水泥石强度的关系。所谓胶空比,就是水泥凝胶的体积对水泥凝胶和毛细孔两者体积之和的比值。

在正常养护条件下,水泥石的抗压强度服从下列经验公式: $R_c = Ax^n$ 。式中 $R_c$ 表示水泥石的抗压强度; $x$ 表示胶空比; $n$ 为常数,取决于水泥的特征,在2.5~3.0之间; $A$ 代表水泥凝胶的固有强度在200~300MPa之间。这个公式适用于各类水泥和不同养护程度。

一般认为,水化硅酸钙凝胶对水泥石的强度以及其它主要性质起主导作用,而孔隙增大胶空比减小时,水泥石强度将明显下降。

### 三、硅酸盐水泥的技术性质

#### 1. 比重

绝对密实状态下单位体积的重量称为比重( $\gamma = \frac{G}{V}$ )。硅酸盐水泥的比重波动在3.05~3.20之间。影响比重的因素主要有:

(1)不同矿物含量。熟料中四类矿物的比重不同,其中 $C_3S$ 的比重为3.25; $C_2S$ 的比重为3.28; $C_3A$ 的比重为3.04; $C_4AF$ 的比重为3.77。

(2)水泥存放时间延长,水泥吸湿水化产生 $Ca(OH)_2$ 及随之碳化产生 $CaCO_3$ ,它们相应的比重仅2.23和2.70,会导至

水泥比重的减小。

(3) 熟料的烧成也会影响水泥比重, 欠烧时比重小, 过烧则比重大。

## 2. 细度

水泥颗粒的粗细对水泥的性质有很大影响。颗粒愈细与水起反应的表面积就愈大, 因而水化较快而且较完全, 所以水泥的早期和后期强度都较高。一些试验和资料表明,  $3\sim 30\mu\text{m}$  的水泥颗粒具有良好的水化活性, 对强度起主要作用。小于  $3\mu\text{m}$  的细粒, 对早期强度增长有利,  $10\sim 30\mu\text{m}$  的颗粒对 7 d 至 28 d 间强度增长有重要作用, 大于  $40\mu\text{m}$  的颗粒基本上起微集料的作用, 水化十分缓慢。由此可见, 水泥细度是一个非常重要的物理特性, 它对水泥的水化、凝结硬化、水泥的需水量、放热速率及强度等一系列性质都有影响。

水泥颗粒过细, 在空气中的收缩性较大, 粉磨能量消耗大, 成本高, 容易吸潮而不利于水泥的储存。国家标准中规定水泥的细度用筛析法检验。即在  $0.080\text{mm}$  方孔标准筛上的筛余量不得超过 15%。

筛析法不能说明水泥颗粒的分配情况, 较为合理的方法是用表面积仪来测定水泥的比表面积, 即单位重量水泥颗粒的总表面积 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )。用透气式比表面积仪测定时, 硅酸盐水泥的比表面积通常为  $2500\sim 3500\text{cm}^2/\text{g}$ 。

一般出厂水泥如符合国家标准的要求, 使用单位可不检验水泥的细度。

## 3. 凝结时间

凝结时间分初凝和终凝。初凝为水泥加水拌和时至水泥浆开始失去可塑性的时间; 终凝为水泥加水拌和时至水泥浆完全失去可塑性并开始产生强度的时间。为使砂浆和混凝土有充分的时间进行搅拌、运输、浇捣和砌筑, 水泥初凝不能过早。当施工完毕, 则要求尽快硬化, 产生强度, 故终凝时间不能太迟。水泥凝结时间与矿物成分、细度等有关。国家标准规定, 水泥的凝结时

间是以标准稠度的水泥净浆，在规定温度及湿度环境下用水泥净浆凝结时间测定仪测定。硅酸盐水泥的初凝时间不得早于45 min，终凝时间不得迟于12h。实际上，硅酸盐水泥一般初凝时间为1~3 h，终凝时间为5~8 h。

#### 4. 体积安定性

如果在水泥硬化后产生不均匀的体积膨胀，就会使构件产生膨胀性裂缝，降低建筑物质量，甚至造成严重事故，即所谓的水泥体积安定性不良。

体积安定性不良的原因有：

(1) 水泥熟料由于配料、烧成及冷却制度的不当产生的游离氧化钙的存在。这种氧化钙经1450℃煅烧，属死烧石灰，结构致密，水化缓慢。当水泥拌水后，存在于各矿物间的游离石灰也开始发生缓慢的水化反应，当水泥浆凝结硬化后，游离石灰的水化仍在继续，这时的 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应是在石灰颗粒表面直接进行的固相反应， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的固相体积增大产生水泥石内部巨大的局部膨胀应力，当这种应力超过水泥石的承受能力时，水泥石将产生裂纹甚至破裂。国家标准规定，用沸煮法检验水泥的体积安定性。水泥净浆试饼沸煮4h后经肉眼观察未发现裂纹，用直尺检查没有弯曲，则称为体积安定性合格，反之，为不合格。沸煮法起加速氧化钙水化的作用，所以只能检验游离氧化钙所引起的水泥体积安定性。熟料中的游离氧化钙受工艺条件的影响，含量将有波动，因此规定，水泥必须经沸煮法检验，合格者才能出厂。

(2) 由于熟料中含有氧化镁过多也会造成体积安定问题。硅酸盐水泥熟料中的氧化镁一般以游离状态存在，称为方镁石。方镁石的水化更为缓慢，在水泥已经硬化后才进行： $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ ，这时体积增大2倍以上，造成水泥石的开裂。国家标准规定水泥熟料中游离氧化镁含量不得超过5.0%，否则须作压蒸检验。

(3) 粉磨水泥时掺入石膏过多时也会由于在水泥硬化后继

续与固态的水化铝酸钙反应生成三硫型水化硫铝酸钙而产生体积膨胀。过量石膏的危害需长期在常温水里才能发现，国家标准规定，水泥中三氧化硫含量超过3.5%需作长期水浸试验。

上述三项中有一项不合格就是废品水泥。体积安定性不良的废品水泥不能用于工程中。

### 5. 强度

硅酸盐水泥的强度决定于熟料矿物和粉磨细度。四种主要熟料矿物的强度各不相同，因此，他们相对含量改变时，水泥的强度及增长速度也随之改变。水泥熟料单矿物强度列于表2-5中。

水泥熟料单矿物强度 表 2-5

矿物名称	抗 压 强 度 (MPa)				
	3d	7d	28d	90d	180d
$C_3S$	29.6	32.0	49.6	55.6	60.6
$\beta C_2S$	1.4	2.2	4.6	19.4	28.6
$C_3A$	6.0	5.2	4.0	8.0	8.0
$C_4AF$	15.4	16.8	18.6	16.6	19.6

从水泥凝结硬化过程中的物理化学变化不难理解，水泥粉磨得较细，水化进行较快而且水化也较完全。所以，强度增长较快，而最终强度也较高。

国家标准GB175—85规定，水泥和标准砂按1:2.5混合，加入规定数量的水，按规定的方法制成试件，在标准温度( $20 \pm 2^\circ C$ )的水中养护，测定其3d、7d、28d的强度。按照规定的结果，将硅酸盐水泥分成相应的几个等级，列于表2-6中。

### 6. 水化热

水泥的水化是放热反应，在凝结硬化过程中放出的热量称为水化热。水化放热量和放热速度受水泥细度、水泥中掺入混合材料及外加剂品种和数量有关，更重要的是与水泥矿物相对含量有关。水泥熟料矿物的水化放热量列于表2-7。



硅酸盐水泥各龄期强度最低值

表 2-6

标 号	抗压强度 kgf/cm <sup>2</sup> (MPa)			抗折强度 kgf/cm <sup>2</sup> (MPa)		
	3d	7d	28d	3d	7d	28d
425	180(17.7)	270(26.5)	425(41.7)	34(3.3)	46(4.5)	64(6.3)
425R	224(22.0)	—	425(41.7)	42(4.1)	—	64(6.3)
525	230(22.6)	340(33.3)	525(51.5)	42(4.1)	54(5.3)	72(7.1)
525R	275(27.0)	—	525(51.5)	50(4.9)	—	72(7.1)
625	290(28.4)	430(42.2)	625(61.3)	50(4.9)	62(6.1)	80(7.8)
625R	326(32.0)	—	625(61.3)	56(5.5)	—	80(7.8)
725R	377(37.0)	—	725(71.1)	63(6.2)	—	88(8.6)

熟料矿物的水化放热量(cal/0.01g)

表 2-7

水 化 时 间	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
3d	0.98	0.19	1.70	0.29
7d	1.10	0.18	1.88	0.43
28d	1.14	0.44	2.02	0.48
90d	1.22	0.55	1.88	0.47
180d	1.21	0.53	2.18	0.73
360d	1.36	0.62	—	—

由表2-7可见，水泥矿物水化时，铝酸三钙放热量最大，放热速度也快，硅酸三钙放热量稍低，硅酸二钙放热量最低，放热速度也慢。

鲍格 (Bogne) 研究得出硅酸盐水泥 1 ~ 3 d 期龄内水化放热量为总放热量的 50%，7 d 为 75%，6 个月为 83~91%，可见，水泥水化放热量大部分在 1 ~ 7 d 内放出，以后逐渐减少。

大体积混凝土构筑物，如水坝、桥墩、大型基础等，由于水化热积聚在内部不易散发，内部温度可升高 30 ~ 50℃，产生很大的内外温度差，这种由于温度差而产生的温度应力能造成硬化混凝土的开裂。对于大体积工程来说，放热量大、放热速度快是有害的。

#### 四、硅酸盐水泥的腐蚀

硅酸盐水泥硬化后，在通常的使用条件下，有较好的耐久性，但在某些腐蚀性液体或气体介质中会引起水泥石发生一系列化学、物理或物理化学变化而受到侵蚀，严重的使水泥石强度降低，甚至全部溃裂破坏。

引起水泥腐蚀的原因很多，影响腐蚀的因素也很多。

### (一) 淡水侵蚀

硬化水泥石与淡水（雨水、工厂冷凝水、含碳酸氢钙和碳酸氢镁少的河水、湖水等）接触时，会产生水化产物中氢氧化钙的溶出，并促使水泥石中其它水化产物的分解，产生“溶出性侵蚀”。

水泥石中的水化产物，都必须在一定浓度 $\text{CaO}$ 的液相中才能稳定存在。各水化物稳定存在时所需的 $\text{CaO}$ 极限浓度，据有关资料介绍为：

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{aq}$ 和 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{aq}$ 接近 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的饱和溶液；

$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{aq}$  1.06~1.08g $\text{CaO}/\text{l}$ ；

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{aq}$  0.415~0.56g $\text{CaO}/\text{l}$ ；

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot\text{aq}$  0.045g $\text{CaO}/\text{l}$ 。

各种水化物的溶解度以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为最大，25℃时可达1.30g/l（每l水中溶1.30g $\text{CaO}$ ）。如水量不多或静水状态时，周围水中很快达到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的饱和程度，溶出作用就停止，溶出仅限于表层；但在流水或压力水作用时，混凝土具有一定的渗透性，水流就能将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不断溶出并带走，使水泥石孔隙率增加，强度下降。随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 被溶出，高碱性水化物分解成低碱性水化物，最后成无胶结能力的硅胶等物质，于是水泥石结构受到进一步破坏，强度继续降低，最终会导致整体毁坏。

淡水腐蚀与水的压力有关，也与水中含有的 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 等离子有关，上述离子会增加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解度，使腐蚀加速。水中若含有碳酸氢钙，由于碳酸氢钙与氢氧化钙发生反应，生成不溶性碳酸钙沉淀在混凝土孔隙中，提高制品密实度，并在混凝

土表面形成一紧密的不透水层，阻止腐蚀的深入。故水中暂时硬度（当水中含有 $\text{CaHCO}_3$  1 mg当量时，水的暂时硬度为1度）大，溶蚀作用就小。

### （二）一般酸性水腐蚀

水泥石受淡水腐蚀时，一般情况下较微弱，当水中溶有一些酸类时，水泥石就受到溶析和化学溶解双重作用，腐蚀明显加速。

如在工业废水、地下水、沼泽水中常含有无机酸和有机酸，它们在溶液中能完全或部分解离成 $\text{H}^+$ 及酸根 $\text{R}^-$ ， $\text{H}^+$ 可与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的 $\text{OH}^-$ 结合成 $\text{H}_2\text{O}$ ，酸根 $\text{R}^-$ 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中 $\text{Ca}^{++}$ 结合成钙盐，这些钙盐或溶于水，或产生体积膨胀均能使水泥石结构受损害，而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的减少，其作用及后果又如淡水腐蚀那样产生破坏性影响。

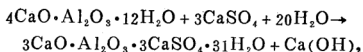
酸性水侵蚀作用的强弱，决定于水中 $\text{H}^+$ 的浓度。液相中pH值小于6，水泥石就有可能遭受腐蚀，pH值愈小，腐蚀愈烈。除水中 $\text{H}^+$ 浓度外，酸的阴离子种类也有影响，如盐酸、硝酸等都能与 $\text{Ca}^{++}$ 结合形成可溶性钙盐，而磷酸与 $\text{Ca}^{++}$ 则生成不溶性磷酸钙，前者酸类加速腐蚀，而后者影响较小。

### （三）碳酸水腐蚀

在工业污水、地下水中常溶有较多的二氧化碳。水泥石与含有碳酸水接触，将发生如下反应：首先是溶解水泥石表面的碳酸钙，转变为可溶性碳酸氢钙，反应式为 $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ，又使水泥石中的氢氧化钙转变为中间产物碳酸钙，最后又转变为可溶性碳酸氢钙。以上反应也可看作物理性溶析和化学溶解双重腐蚀。

### （四）硫酸盐腐蚀

在海水、湖水、地下水及某些工业污水中常含有钠、钾、铵等硫酸盐，它们与水泥石中的氢氧化钙起置换作用，生成硫酸钙，硫酸钙与水泥石中的固态水化铝酸钙作用生成三硫型水化硫铝酸钙：



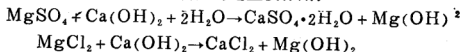
生成的三硫型水化硫铝酸钙含有大量结晶水,比原有体积增加1.5倍以上,由于是在已经固化的水泥石中产生上述反应,因此对水泥起极大的破坏作用。三硫型水化硫铝酸钙呈针状晶体,通常称为“水泥杆菌”。

当水中硫酸盐浓度较高时,硫酸钙将在孔隙中直接结晶成二水石膏,体积膨胀导致水泥石破坏。

因此硫酸盐类积聚在孔隙及毛细管中结晶长大,造成制品开裂是硫酸盐腐蚀的主要特征。

#### (五) 镁盐腐蚀

在海水及地下水中,常含有大量的镁盐,主要是硫酸镁和氯化镁。它们与水泥石中的氢氧化钙起置换作用:



生成的氢氧化镁松软无胶凝能力,氯化钙易溶于水,二水石膏引起硫酸盐的破坏作用,因此,硫酸镁对水泥石起镁盐和硫酸盐双重腐蚀作用。

#### (六) 主要熟料矿物的耐蚀性能及抗蚀性能的改善

水泥砂浆和混凝土,在使用过程中,由于水泥的水化硬化的不断进行,强度不断增加,在适当的温湿度条件下,上述反应将持续很长时间,随着强度的增加,结构密实性提高,有利于抗蚀性能的改善。与此同时,外界可能存在的各种侵蚀介质,造成侵蚀,使水泥石结构逐渐受损。从侵蚀的原因可知,引起侵蚀的主要因素是水化产物中有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和水化铝酸钙的存在。从理论和实践都证明, $\text{C}_4\text{AF}$ 的耐蚀性比 $\text{C}_3\text{A}$ 强。所以降低 $\text{C}_3\text{A}$ 含量,提高 $\text{C}_4\text{AF}$ 的含量可以提高水泥石的抗硫酸盐侵蚀的能力。 $\text{C}_3\text{S}$ 在水化时要析出较多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的存在是造成侵蚀的又一主要因素,所以降低 $\text{C}_3\text{S}$ 含量,相应增加耐蚀较好的 $\text{C}_2\text{S}$ ,也能提高水泥的耐蚀性。

我国的国家标准规定“抗硫酸盐水泥”中熟料的 $C_3A$ 、 $C_4AF$ 含量分别不得超过5%和10%。而 $C_3A + C_4AF$ 的含量应小于22%。由此可见，抗硫酸盐水泥实质上是一种特殊配制的硅酸盐水泥。

实际上水泥石的腐蚀是一个极为复杂的物理化学过程，它在遭受腐蚀时，很少仅存在单一的侵蚀作用，往往几种作用同时存在，互相影响。但产生水泥腐蚀的基本原因是：水泥石中存在有引起腐蚀的组成成分。

水泥石本身不密实，有很多毛细孔通道，侵蚀介质容易进入内部。

根据产生腐蚀的原因可采取下列防止措施。

(1) 根据侵蚀环境特点，选择合理的水泥品种。

(2) 掺入活性混合材，使其与熟料矿物水化时析出的氢氧化钙反应产生低钙水化物，可提高硅酸盐水泥对多种介质的抗腐蚀性能。

(3) 提高水泥石的密实度。硅酸盐水泥水化只需水（化学结合水）25%左右（占水泥重量的百分数），而实际用水量较大（约占水泥重量的40~70%），多余的水蒸发后形成连通的孔隙，腐蚀介质就容易渗入水泥石内部，从而加速水泥的腐蚀。在实际工程中，提高水泥砂浆混凝土密实度的各种措施如合理设计配合比、降低水灰比、选择骨料、掺外加剂以及改善施工方法等均能提高其抗腐蚀能力。

(4) 当侵蚀作用较强时，可在构筑物表面进行表面处理，使其形成不透水的保护层，常用的有耐酸陶瓷、塑料、沥青等。

### 五、硅酸盐水泥的应用

硅酸盐水泥标号高、凝结硬化快、耐冻性好，可用于重要结构的高强度混凝土和预应力混凝土，适用于早期强度要求高、凝结快，冬季施工及严寒地区工程。

硅酸盐水泥石中有较多的氢氧化钙，耐淡水侵蚀及耐化学侵蚀性差，故不适宜用于经常与流动淡水接触及有水压作用的工

程，也不适用于受海水、矿物水等作用的工程。

在长期受热条件下，100°C时水泥的水化物开始脱水，300°C时水泥石强度开始下降，700~800°C时水泥石强度明显下降。而且氢氧化钙在547°C以上将脱水分解成氧化钙，如再受潮，又将引起氧化钙水化膨胀，破坏水泥石结构，故硅酸盐水泥不适用于有耐热要求的工程，更不能用作耐热混凝土。

硅酸盐水泥水化时放出大量的热，不宜用于大体积混凝土工程。

## 六、普通硅酸盐水泥

凡由硅酸盐水泥熟料，少量混合材料，适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料，称为普通硅酸盐水泥（简称普通水泥）。按国家标准GB175—85规定，普通硅酸盐水泥各龄期强度的最低值列于表2-8。对细度、凝结时间及安定性等的要求与硅酸盐水泥相同。

普通硅酸盐水泥各龄期强度的最低值 表 2-8

标 号	抗压强度 kgf/cm <sup>2</sup> (MPa)			抗折强度 kgf/cm <sup>2</sup> (MPa)		
	3d	7d	28d	3d	7d	28d
275	—	160(15.7)	275(27.0)	—	33(3.2)	50(4.9)
325	120(11.8)	190(18.6)	325(31.9)	25(2.5)	37(3.6)	55(5.4)
425	160(15.7)	250(24.5)	425(41.7)	34(3.3)	46(4.5)	64(6.3)
425R	214(21.0)	—	425(41.7)	42(4.1)	—	64(6.3)
525	210(20.6)	320(31.4)	525(51.5)	42(4.1)	54(5.3)	72(7.1)
525R	265(26.0)	—	525(51.5)	50(4.9)	—	72(7.1)
625	270(26.5)	410(40.2)	625(61.3)	50(4.9)	62(6.1)	80(7.8)
625R	316(31.0)	—	625(61.3)	56(5.5)	—	80(7.8)
725R	367(36.0)	—	725(71.1)	63(6.2)	—	88(8.6)

普通硅酸盐水泥中混合材料很少，活性掺合材的加入量不得超过15%；非活性掺合材不得超过10%；同时掺入时，总量不得超过15%，其中非活性混合材不得超过10%。因而，其组成特点和使用范围基本上与硅酸盐水泥相同。

### 2.1.2 掺混合材料的硅酸盐水泥

为了改善硅酸盐水泥的某些性能，在生产水泥或各种制品和

构件时，常掺入大量天然或人工的矿物材料，称为混合材料。

## 一、混合材料的类别和作用

### 1. 混合材料的类别

#### (1) 填充性混合材料

磨细的石英砂、石灰石、粘土、慢冷矿渣等属于这类混合材料。它们与水泥成分不起化学作用或化学作用很弱，称为填充性混合材料。填充性混合材掺入硅酸盐水泥中仅起提高水泥产量和降低水泥标号、减少水化热、调节水泥品种等作用。

#### (2) 火山灰质混合材料

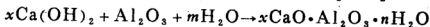
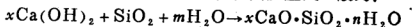
硅藻土、蛋白石、火山灰、凝灰岩、烧粘土、粉煤灰、煤渣等属这类混合材料。其主要成分是活性氧化硅、活性氧化铝等。这类混合材料磨成细粉加水后本身不水化，当加入氢氧化钙后，则能具有水化硬化的性质；不仅能在空气中硬化，而且能在水中继续硬化增长强度。火山灰质混合材料属活性混合材。

#### (3) 粒化高炉矿渣

炼铁高炉的熔融铁渣，经急速冷却而成的粒状渣即是粒化高炉矿渣。急冷通常用水淬方法进行，所得到的渣又称水淬高炉矿渣。急冷成粒的目的在于阻止结晶，使其绝大部分成不稳定的玻璃体，储有较高的潜在化学能。粒化高炉渣中含有的活性氧化硅和活性氧化铝，在常温下也能与石灰发生反应而产生强度。在含氧化钙高的碱性矿渣中，其中还含有硅酸二钙等成分，故本身也具有弱的水硬性。这类混合材属活性混合材。

### 2. 活性混合材料的作用

火山灰质混合材料和粒化高炉矿渣，它们与水调和后本身不会硬化或硬化极为缓慢，但在氢氧化钙溶液中，尤其在饱和的氢氧化钙溶液中就会发生显著的水化。其反应式一般为：



当液相中有石膏存在时，将与水化铝酸钙反应生成水化硫铝酸钙。这些水化物的凝结硬化产生相当高的强度。氢氧化钙和石膏

的存在，使活性混合材料的潜在活性得以发挥，起着激发粒化矿渣水化活性的作用，称为激发剂。常用的激发剂有碱性激发剂和硫酸盐激发剂两类。用作碱性激发剂的有石灰和硅酸盐水泥熟料。硫酸盐激发剂为各类石膏等。

## 二、矿渣硅酸盐水泥

凡由硅酸盐水泥熟料和粒化高炉矿渣，加入适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料称为矿渣硅酸盐水泥（简称矿渣水泥）。水泥中粒化高炉矿渣掺加量按重量计为20~70%。允许用不超过混合材总掺量1/3的火山灰质混合材料或粉煤灰代替部分粒化高炉矿渣，但代替数量最多不得超过水泥重量的15%。

按照国家标准《矿渣水泥、火山灰水泥、粉煤灰水泥》GB1344—77，各种标号水泥在不同龄期强度的最低值列于表2-9。矿渣硅酸盐水泥对细度、凝结时间及体积安定性的要求与硅酸盐水泥相同。

矿渣水泥、火山灰水泥、粉煤灰水泥各龄期强度最低值

表 2-9

标 号	抗压强度 kgf/cm <sup>2</sup> (MPa)			抗折强度 kgf/cm <sup>2</sup> (MPa)		
	3d	7d	28d	3d	7d	28d
275	—	130(12.8)	275(27.0)	—	28(2.7)	50(4.9)
325	—	150(14.7)	325(31.9)	—	33(3.2)	55(5.4)
425	—	210(20.6)	425(41.7)	—	42(4.1)	64(6.3)
425R	193(19.0)	—	425(41.7)	41(4.0)	—	64(6.3)
525	—	290(28.4)	525(51.5)	—	50(4.9)	72(7.1)
525R	234(23.0)	—	525(51.5)	47(4.6)	—	72(7.1)
625R	285(28.0)	—	625(61.3)	53(5.2)	—	80(7.8)

矿渣硅酸盐水泥的水化反应可分为两个部分，首先是熟料矿物的水化，随后是熟料矿物水化析出的氢氧化钙与粒化高炉矿渣中活性氧化硅和氧化铝反应进一步形成水化硅酸钙等水化产物。这种水泥随着熟料量的减少，早期水化速率减慢，早期强度



降低，但在后期却由于矿渣参与二次反应，水化硅酸钙凝胶数量增多，水泥石强度将不断增长。

矿渣硅酸盐水泥的水化热较低，水化时析出的氢氧化钙量较少，因此，可适用于水工和海港及大体积混凝土工程。这种水泥耐热性较好而抗冻性较差，干缩率及泌水性较大，适用于耐热混凝土工程，但在冬季施工时必须加强养护。

### 三、火山灰质硅酸盐水泥

凡由硅酸盐水泥熟料和火山灰质混合材料，加入适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料称为火山灰质硅酸盐水泥（简称火山灰水泥）。水泥中火山灰质混合材料掺加量按重量计为20~50%，允许掺加不超过混合材料总掺量1/3的粒化高炉矿渣代替部分火山灰质混合材料。对各标号的水泥强度要求见表2-9。对细度、凝结时间和体积安定性的要求与硅酸盐水泥相同。

火山灰水泥的凝结硬化过程与矿渣水泥相同。与硅酸盐水泥比较，火山灰水泥具有水化热低、早期硬化慢、有较强的抗淡水 and 耐硫酸盐侵蚀的能力。当处在潮湿环境中时，水泥石具有较高的紧密度和抗渗性，但当处于干燥空气中时，强度增长将中止，有时表面会出现“起粉”现象。因此，这种水泥宜用于地下、水中大体积混凝土结构和有抗渗要求的混凝土结构，有抗硫酸盐侵蚀的一般工程和一般混凝土结构中。对处在干燥环境的工程和耐热构筑物中不宜使用，在早期强度要求高的工程也不宜使用。

### 四、粉煤灰硅酸盐水泥

凡由硅酸盐水泥熟料和粉煤灰，加入适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料称为粉煤灰硅酸盐水泥（简称粉煤灰水泥）。水泥中粉煤灰掺加量按重量计为20~40%。允许掺加不超过混合材料总掺量1/3的粒化高炉矿渣。此时，混合材料总掺量可达50%，但粉煤灰掺量仍不得超过40%。对不同标号水泥强度的要求见表2-9，对水泥细度、凝结时间、体积安定性的要求与硅酸盐水泥相同。

粉煤灰中含有大量玻璃体球形颗粒，结构致密，内比表面积小，早期水化较慢，早期强度相对较低。

粉煤灰水泥的水化热较低，干缩性小，耐硫酸盐侵蚀能力较强，耐冻性较差，抗碳化能力也较差。

粉煤灰水泥适用于地上、地下、水中及大体积混凝土结构，有抗硫酸盐侵蚀要求的一般工程，不适用于有抗碳化要求的工程及早期强度要求高和抗冻性要求高的混凝土工程。

## 2.2 集 料

### 2.2.1 集料的作用和类别

集料约占混凝土体积的70%，因此，集料的性质对混凝土的性质有很大影响。集料在混凝土中既有技术上的作用，又有经济上的意义。在技术上，集料的存在使混凝土比单纯的水泥浆具有更高的体积稳定性和更好的耐久性；在经济上，它比水泥便宜得多，作为水泥浆廉价的填充材料，使混凝土材料成本低廉。

以往，大体上是利用河川中采集的河砂、河卵石以及山砂、海砂及砂石作混凝土集料。随着天然资源的枯竭及综合利用地方资源和开发二次资源，人们正在积极开展人造集料、高炉渣碎石的利用，以及考虑废混凝土作为集料资源的再利用。

集料的几种分类方法列于表2-10。

集 料 的 分 类

表 2-10

粒 径	细 集 料：0.15~5.0mm粒径的集料，如砂 粗 集 料：大于5.0mm粒径的集料，如碎石
成 因	天然集料：河砂、河卵石、海砂、海石、山砂、山石等 人造集料：膨胀页岩、陶粒、膨胀珍珠岩等 副产集料：矿渣碎石、膨胀矿渣、石煤渣等
用 途	结 构 用：钢筋混凝土梁、板、柱等 非结构用：防火、隔热、吸声、填充等
重 量	重 集 料：比重大于普通集料 普通集料：干比重在25左右的集料 轻 集 料：比重小于普通集料

## 2.2.2 集料的主要技术性质

### 一、集料的比重和容重

#### 1. 比重

由于集料在混凝土中占有大部分体积,所以混凝土的容重也是由集料的比重所支配的。混凝土技术上所要求知道的集料比重是指包括非贯通毛细孔在内的集料的重量与同体积水的重量之比,这样的比重称为视比重(又称表观比重)。在概念上必须与通常所指的物体绝对体积比重区别开来。集料的视比重,计算体积时包括集料颗粒中的孔隙,因此,越是多孔的集料,其比重越小。普通集料的比重因岩石种类的不同而不同,含风化颗粒和软弱颗粒多的集料,比重也小。同时,集料的比重还与组成矿物的比重有关。一般情况下,集料的比重越小,强度越低,稳定性也越差,所以集料比重已成为表示其质量的一个重要指标。

集料的比重与含水状态有关。集料的含水状态见图2-3。按标准测定集料比重时,集料试样的重量有两种计算方法:一种是以干燥集料的试样重即在 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干至恒重时的重量作为计算基准,得到的称全干比重;另一种是以饱和面干状态集料的试样重作为计算基准,得到的为饱和面干比重。饱和面干是新拌混凝土中集料的一种假想的含水状态,也就是指集料内部充分吸水而没有表面自由水分时的状态。饱和面干比重更适用于混凝土的配料计算,这是因为集料毛细孔中所饱含的水并不参与水泥的水化,也不影响新拌混凝土的流动性,全干状态的集料在混凝土中却要吸收水分,影响实际防水灰比。

大多数天然集料的视比重在2.6和2.7之间。

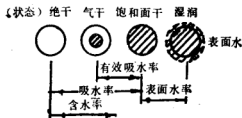


图 2-3 集料的含水状态示意图

## 2. 容重

集料在松散状态下单位容积的重量称为容重。集料的容重反映在自然堆积情况下的空隙率。很显然，它取决于集料堆积的紧密程度以及集料的颗粒形状和大小分布。

根据集料的视比重和容重，可以计算出集料的空隙率：

$$p = \left( 1 - \frac{\gamma_0}{\gamma} \right) 100\%$$

式中  $p$ ——集料的空隙率（%）；

$\gamma_0$ ——集料的容重；

$\gamma$ ——集料的比重。

对于一定视比重的集料，容重愈大，意味着需要用水泥浆填充的空隙愈少，因此，集料的容重试验和计算是混凝土配合比设计的基础。

### 二、集料的孔隙率、吸水率和含水率

集料中存在孔径变化范围很大的毛细孔，这些孔有的封闭在集料内部，有的扩展到颗粒表面。集料中贯通毛细孔会吸附水分，其含水状态根据气候条件和堆放条件而不同。饱和面干状态的集料放在干空气中，毛细孔中的水分就要蒸发，而成气干状态。如在烘箱里长时间干燥，集料中所有水分可能完全蒸发，处于全干状态。如遇雨水淋洒，则集料毛细孔不但饱和水，且颗粒表面还有水所湿润，这时称集料处于湿润状态。集料表面所含水分称自由水，以占饱和面干集料重的百分数表示。

集料的吸附水量用吸水率表示，集料的吸水率是按标准方法测定的饱和面干含水率。集料的含水率则表示集料实际的含水量，以试样在  $105 \sim 110^\circ\text{C}$  条件下烘至恒重来确定。集料的含水状态会影响集料和水泥石的粘结、混凝土的抗冻性、以及集料的化学稳定性和耐磨性等。

细集料的含水状态直接对其容积产生影响。砂子湿润时，颗粒表面有一层水膜，引起一定重量的砂子体积显著增加，这种现象称为砂的容胀。随着砂的含水率增大到  $5 \sim 8\%$  的数值时，砂的

体积将增加20~30%。再增加含水率时，则砂表面的水膜增厚，当水的自重超过砂粒表面对水的吸附作用时发生流动，并迁移到砂粒间的空隙中，砂率表面水膜消失。砂的容积随含水率增加而减少，直至近似地等于用同样方法装入容器的干砂的容积。图2-4表明了砂的容胀随含水率变化的规律。

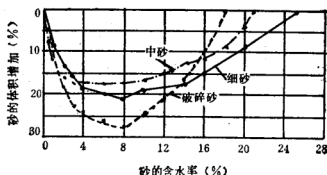


图 2-4 砂的容胀与含水率的关系

砂的容胀性质，对混凝土配合比设计，尤其是按体积法配料时将有很大影响。若忽视砂的容胀，将造成混凝土混合料缺砂，出现离析和蜂窝现象。

### 三、集料的粒形、强度和体积稳定性

#### 1. 粒形





集料颗粒的形状（粒形），若是立方体或是接近圆形的多面体，填充性就好，可以减少混凝土中水泥和水的数量。集料的形状不好，新拌混凝土的和易性就差，导致产生各种缺陷。另外，集料粒子有棱角或其表面粗糙，则颗粒间的摩擦增大，流动性变差，拌制混凝土时，为了得到同样施工操作条件，就必须有更多的水泥浆。碎石所具有的这种性质比河卵石严重。但另一方面，这些集料与水泥浆之间的粘结良好，对强度是有利的。

判断粒形的实用方法，有按密实度比较的，在英国用“棱角系数”表示集料的颗粒形状对堆实程度的影响。所谓“棱角系数”即以67减去按规定的方法将集料填满容器时，固体体积所占

的分数。67代表圆形卵石用同样的填充方法所得的固体体积分数。所以，“棱角系数”即表示超过圆形颗粒卵石空隙率的百分数。“棱角系数”愈大，集料颗粒的棱角愈多，堆积时的空隙也愈大。在英国标准BS812里，将集料的粒形如表2-11那样分类。另一种表示颗粒形状的特征数是颗粒表面积对其体积之比。这个比值愈小，愈接近于球形，比值愈大，愈趋向于长方体。表面积与体积之比值很大的颗粒，象针状与片状颗粒，在混凝土拌合料中影响工作性，并对混凝土的强度和耐久性不利。所以在国家规定的集料标准中，限定了针状或片状颗粒的含量，对于30MPa以上的混凝土不得超过15%；对于一般混凝土不得超过25%。

集料的粒形分类(BS812)

表 2-11

分 类	形 状	图	例
带 圆 的	由于水和其他摩擦之故		卵石、海砂、沙漠砂等
不规则的	作为整体是不规则的，也有些带圆形的		山石
带棱角的	大致成平面的面与其他平面形成明显的棱角		碎石、矿渣碎石
扁平的	一般棱角，厚度比长度小		层积岩

## 2. 集料的强度

集料的强度一般都要高于混凝土的设计抗压强度。一般 $5 \times 5 \times 5$  (cm<sup>3</sup>)立方体的集料岩石的抗压强度(饱水状态)与混凝土的设计强度之比值，对于大于30MPa混凝土推荐为2，对于小于30MPa的混凝土 荐为1.5。

一批集料中往往有多种岩石所构成，优质集料的抗压强度在

100MPa以上,如玄武岩等岩浆岩,硬质砂岩、石灰岩等沉积岩。大多数集料岩石的抗压强度都在80MPa左右。

从立方体试件所测得的集料岩石的抗压强度代表母岩的一种性质,并不能完全反映集料在混凝土中的受力情况。混凝土受压时,大量的集料处于受折、受剪的情况。所以为了更接近地反映集料实际受力情况,常用压碎试验表示集料的力学性能。即将一定粒级(如10~15mm)的干燥集料装在一个圆筒形模内,按规定方法捣实,然后装上压头,在压力机上进行压碎试验。在各国的现行标准中,有两种不同的表示压碎值的指标,一种是以一定的加荷速度加至规定的荷载后,倒出经压碎的集料,筛除小于1/4试样下限尺寸(如2.5mm)的部分,然后以筛余重量与原试样重量之百分比作为压碎值指标。另一种是以达到10%压碎值时的荷载表示。

压碎试验方法还可用于鉴定轻集料如陶粒、炉渣等的强度性能。

为了提高混凝土的强度,必须提高水泥浆的强度,但水泥浆的强度愈高,集料愈容易发生破坏,这对于轻集料特别显著。轻集料的强度往往决定了混凝土的强度。

一般而言,强度高的集料可以制得质量好的混凝土。但是过硬的集料是没有必要的,它可能在混凝土因温度或湿度等原因发生体积变化时,使水泥石受到较大的应力而使混凝土开裂。所以,从耐久性意义上说,强度中等或适当低的集料反而有利。

### 3.集料的体积稳定性

集料的体积稳定性即为集料抵抗由于自然条件变化所引起的体积变化能力。引起集料体积变化的自然因素有冻融循环、干湿交替等。集料的体积变化可能导致混凝土的局部开裂、剥落甚至使整体结构处于危险状态。

值得提出的是,单纯的集料和它在混凝土中包裹有水泥浆时的情况是不同的。一方面受自然因素侵害的条件不一样,另一方面集料的强度可能是以抵抗冻结引起的压力,但它的体积膨胀却

可能引起水泥石的开裂。所以很难预言集料的耐久性对混凝土的耐久性有什么确定的影响。因此，对集料稳定性的鉴定只能作为集料本身质量好坏的比较，或在对集料发生怀疑时，才对集料体积稳定性作鉴定分析。

#### 四、有害物质

集料中存在妨碍水泥水化，或削弱集料与水泥石的粘结，或能与水泥的水化产物进行化学反应并产生有害的膨胀的物质称为有害物质。有害物质的含量必须在国家标准规定的范围之内。

有机杂质是指植物分解所产生的腐植酸和丹宁酸，它们会与水泥浆中的钙发生反应，生成不溶性的有机酸钙，妨碍水泥水化反应的进行，降低混凝土强度。

粒径小于0.005mm的粘土颗粒和粒径小于0.005~0.05 mm的淤泥和粉尘颗粒，主要成分为石英及难溶的碳酸盐矿物，往往会在集料表面形成包裹物，妨碍集料与水泥石的粘结。它们或者以松散的颗粒出现，大大增加了表面积，因而增加需水量，或者由于含水状态不同而发生体积变化对混凝土起破坏作用。

反应性物质是指包含在集料中能与水泥组分产生反应并膨胀，从而导致混凝土破坏的物质。其中，所谓碱—骨料反应是指岩石中活性氧化硅与水泥中碱的反应，除此之外，硫化物（硫化铁、硫化钙等）、氧化钙、氧化镁等氧化物，白云石、石膏等硫酸盐也是反应性物质。砂中的含泥量和有害物质含量控制值见表2-12和表2-13。

砂中的含泥量控制值

表 2-12

混 凝 土 标 号	高于或等于30MPa	低于30MPa
含泥量按重量计不大于(%)	3	5

对有抗冻、抗渗要求的混凝土，砂中含泥量应不大于3%，云母含量应不大于1%。



砂中的有害物质含量控制值

表 2-13

项 目	质 量 指 标
云母含量, 按重量计不宜大于(%)	2
轻物质含量, 按重量计不宜大于(%)	1
硫化物及硫酸盐(折算成 $\text{SO}_3$ )含量按重量计, 不大于(%)	1
有机质含量(用比色法试验)	颜色不应深于标准色, 如深于标准色, 应配成砂浆, 进行强度对比试验, 予以复核

### 五、集料的粒度

所谓集料的粒度, 是指集料大小粒子的分布状态。粒度可用多种方法表示, 如筛分试验结果、粒度分布的图示曲线、细度模数等。

集料中各级粒径颗粒的分配情况称为集料的级配。集料的级配对混凝土混合料的工作性产生很大的影响, 进而影响混凝土的强度。良好的级配可用较少的加水量制得流动性好、离析泌水少的混凝土混合料, 并能在相应的成型条件下, 得到均匀密实的混凝土, 同时达到节约水泥的效果。

集料的各级粒径颗粒通常用筛分方法确定。

#### 1. 砂的颗粒级配及细度模数

砂的颗粒级配和粗细程度, 通常用筛分曲线和细度模数来表示。筛分析的方法是用一套孔径(净孔尺寸)为5、2.5、1.2、0.6、0.3、0.15mm的标准筛, 将500g干砂试样由粗到细依次过筛, 然后称得余留在各个筛上的砂子重量, 并计算出各筛上的分计筛余百分率( $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ …… $a_6$ )及累计筛余百分率( $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ …… $A_6$ )。分计筛余和累计筛余的关系如表2-14所列。

细度模数 $M_k$ 可由下式进行计算:

$$M_k = \frac{(A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6) - 5A_1}{100 - A_1}$$

累计筛余和分计筛余的关系

表 2-14

筛孔尺寸 (mm)	分计筛余 (%)	累计筛余 (%)
5	$a_1$	$A_1 = a_1$
2.5	$a_2$	$A_2 = a_1 + a_2$
1.2	$a_3$	$A_3 = a_1 + a_2 + a_3$
0.6	$a_4$	$A_4 = a_1 + a_2 + a_3 + a_4$
0.3	$a_5$	$A_5 = a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5$
0.15	$a_6$	$A_6 = a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6$

细度模数 $M_k$ 愈大,表示砂子愈粗,普通混凝土用砂的细度模数范围一般为3.7~0.7,其中 $M_k$ 在3.7~3.1为粗砂, $M_k$ 在3.1~2.3为中砂,2.3~1.6为细砂, $M_k$ 在1.5~0.7为特细砂。

混凝土用砂的颗粒级配,应处于表2-15中的任何一个级配区内。但表中所列的累计筛余百分率,除5mm和0.6mm筛号外,允许有超出分区界线,其总量不应大于15%。累计筛余百分率为纵座标,以筛孔尺寸为横座标,根据表2-15规定画出砂子1、2、3级配区的筛分曲线见图2-5。

砂级配区的规定

表 2-15

筛孔尺寸 (毫米)	级配区		
	1区	2区	3区
	累计筛余 (按重量计)		
10.00	0	0	0
5.00	10~0	10~0	10~0
2.50	35~5	25~0	15~0
1.20	65~35	50~10	25~0
0.60	85~71	70~41	40~16
0.30	95~80	92~70	85~55
0.15	100~90	100~90	100~90

如果砂子自然级配不合适,就要采用人工级配的方法来改善,最简单的措施是将粗、细砂按适当比例掺合使用。不得已时,也可将砂加以过筛,筛除过粗或过细的颗粒。

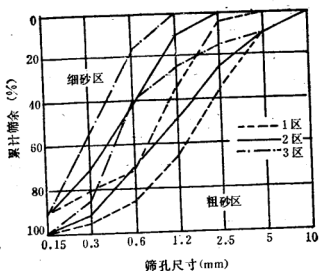


图 2-5 砂子1、2、3级配区曲线

## 2. 石子的最大粒径和颗粒级配

粗集料中公称粒径的上限称为该粒径的最大粒径。集料随着粒径的增大,表面随之减小。因此,保证一定厚度润滑层所需水泥浆或砂浆的数量也相应减少,因此将集料级配扩大到较大粒径就可降低混凝土混合料的需水性,结果在一定水泥用量条件下,可降低水灰比,从而提高混凝土的强度。但试验证明,当最大粒径超过40mm以后,由于减少加水量获得强度的提高,却被较小的粘结面积及非常大的集料造成混凝土不连续性的不利影响所抵消。根据《钢筋混凝土工程施工及验收规范》GBJ10-65(修订本)规定,混凝土粗集料最大粒径不得超过结构截面最小尺寸的 $1/4$ ,同时不得大于钢筋间最小净距的 $3/4$ 。对于厚度在100mm和100mm以下的混凝土板,可允许采用一部分最大粒径达 $1/2$ 板厚的集料,但其数量不得超过25%。

粗集料级配好坏对节约水泥和保证混凝土具有良好的和易性有很大关系,特别是拌制高标号混凝土,石子的级配非常重要。

石子的级配也通过筛分试验来确定,标准筛孔为2.5、5.0、10、15、20、25、30、40、50、60、80及100mm等12个筛子。普通混凝土用碎石或卵石的颗粒级配应符合表2-16的规定。试样

碎石或卵石级配范围的规定

表 2-16

级配情况	粒 级 (mm)	筛 计 筛 余 (按重量计) (%)											
		筛 孔 尺 寸 (圆 孔 筛) (mm)											
		2.5	5	10	15	20	25	30	40	50	60	80	100
连续级配	5~10	93~100	85~100	0~15	0								
	5~15	95~100	90~100	30~60	0~10	0							
	5~20	95~100	90~100	40~70		0~10	0						
	5~30	95~100	90~100	70~90		15~45	0~5	0					
	5~40		95~100	75~90		30~65		0~5	0				
间断级配	10~20		95~100	85~100		0~15	0						
	15~30		95~100		85~100			0~10	0				
	20~40			95~100		80~100			0~10	0			
	30~60				95~100			75~100	45~75		0~10	0	
	40~80					95~100			70~100		30~65	0~10	0

筛分所需筛号，应按表2-16中规定的要求选用。分计筛余和累计筛余百分率计算与砂的相同。

石子的级配有连续级配和间断级配之分。

连续级配是指从某一最大粒级以下，依次有其他粒级。连续级配因大小颗粒搭配较好，混凝土的和易性好，不易发生离析现象。是常用的级配方法。

间断级配可以定义为省去一级或几级中间粒级的集料级配。如图2-6就是表示最大粒径为20mm的石子级配中没有2.5~5、5~10mm两粒级的间断级配曲线。

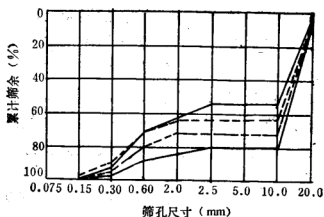


图 2-6 间断级配曲线

显而易见，如有各种直径的球形颗粒，在大球形颗粒排列空隙中填以足够小的球粒，再在余下的空隙中填以更小的球粒，如此下去，最后空隙可渐近于零。这就是采用间断级配的理由。间断级配有可能更大限度发挥集料的骨架作用，减小水泥用量。但间断级配容易使混凝土混合物产生离析现象，工作性较差。当采用强力振动施工法及低流动性或干硬性混凝土时，采用间断级配较为适当。

一般说，较好的集料级配应当是：集料的空隙率小，以节约水泥用量；集料总表面积小，以减少润湿集料表面的需水量；有适量的细粒料，以满足混凝土混合料工作性的要求。

## 2.3 混凝土拌合用水

在拌制和养护混凝土的水中，不得含有影响水泥正常凝结与硬化的有害杂质。凡是能饮用的自来水和清洁的天然水，都能用来拌制和养护混凝土。

不允许使用含有有机杂质的沼泽水，含有腐植酸或其他酸、盐的污水和工业废水。

含有过量的盐类，特别是硫酸盐和酸性化合物以及有机杂质，如盐类总含量超过 $5000\text{mg/l}$ ，或硫酸盐含量超过 $2700\text{mg/l}$ ，以及 $\text{pH} < 4$ 的水不能用于拌制和养护混凝土。

在水质不能确定时，可将该水与洁净水分别制成混凝土试块，然后进行强度对比试验，如果用该水制成的试块强度不低于洁净水制成的试块强度，就可用来拌制混凝土。海水中含有硫酸盐、镁盐和氯化物，对水泥石有侵蚀作用，对钢筋也会造成锈蚀危害，因此一般不能用海水拌制和养护混凝土。

## 2.4 混凝土外加剂（下面章节中详述）

## 2.5 普通混凝土配合比设计

混凝土在未凝结以前，称为新拌混凝土（或混凝土）混合物，它必须具有良好的和易性，便于施工，以保证能获得良好的浇灌质量。混凝土混合物硬化以后，称为硬化混凝土，应具有足够的强度和耐久性，以保证建筑物能安全地承受设计荷载。在进行混凝土配合比设计时，除主要满足上列要求外，还应注意合理地使用材料，节约水泥和降低成本。

### 2.5.1 新拌混凝土的和易性及其影响因素

和易性是指混凝土从拌和开始，包括运输、浇灌、捣实等施工操作的性能。例如，为使混合料在施工时容易浇灌，往往增加用水量，若在增加用水量时不增加水泥用量的话，不仅会导致强

度下降，而且会由于失去粘性而出现材料分层离析现象。反之，若过分减少用水量，浇灌时又会形成填充性差，容易产生大的空隙，同样会造成硬化混凝土质量的下降。

和易性是一项综合的技术性能，包括流动性、粘聚性和保水性等方面的含义。

流动性是指混凝土混合物在本身自重或施工振捣的作用下，能产生流动并均匀密实地填满模板的性能。

粘聚性是指混凝土混合物在施工过程中其组成材料之间有一定的粘聚力，不致产生分层和离析的现象。

保水性是指混凝土混合物在施工过程中，具有一定的保水能力，不致产生严重的泌水现象。

对于塑性和低流动性混凝土混合物可用坍落度作为流动性指标，前者坍落度大于3cm，后者坍落度为1~3cm。坍落度为零的干硬性混凝土混合物的流动性指标用工作度表示（工作度指标用秒(s)表示，若工作度愈大，则表示该混凝土混合物愈干硬）。

影响和易性的主要因素有：

#### 1. 水泥浆的稠度和数量

水泥浆的稠度由水灰比决定，在水泥用量不变的情况下，水灰比愈小，水泥浆愈稠，混凝土混合物的流动性愈差。当水灰比过小时，会造成施工困难；若水灰比过大，又会造成混合物粘聚性和保水性不良而产生流浆离析现象。在水灰比不变的情况下，单位体积混合物内，如果水泥浆愈多，则流动性愈大。若水泥浆过多，不但水泥用量大，还将会出现流浆及粘聚性不良的现象。水泥浆过少，不能填满骨料空隙并很好包裹骨料表面时，会产生崩塌现象，同样会使粘聚性变差。

无论是水泥浆数量及水泥浆稠度，实际上对混凝土混合物流动性起决定性作用的是用水量的多少。但应指出，在试拌混凝土时，不能单纯改变用水量的办法来调整混凝土混合物的流动性，单纯加大用水量会降低混凝土的强度和耐久性，应在保持水灰比不

变的条件下调整水泥浆量的办法来调整混凝土混合物的流动性。

## 2. 砂率和骨料性质

砂率是指混凝土中砂的重量占砂、石总重量的百分率。砂率的变动会使集料总空隙率和总表面积发生变动，因而对流动性产生影响。

砂率过大，在水泥浆含量不变时，混合物流动性变差，这是由于相对的减少了起润滑作用的水泥浆量的原因。如砂率过小，又不能保证粗集料之间有足够的砂浆层，也会降低流动性，而且会产生离析、流浆等现象，会影响粘聚性和保水性。因此，砂率有一个最佳值（称为最佳砂率）。

卵石拌制的混凝土混合物的流动性较好。而级配好的卵石对混凝土拌合物的流动性有利。

其它如水泥品种、外加剂等也将对混凝土混合物的流动性产生影响。

### 2.5.2 硬化混凝土的强度及影响因素

单纯说混凝土的强度，一般是指抗压强度。这是由于混凝土的抗压强度远远大于其它强度（例如抗拉强度仅为抗压强度的1/10左右）。一般情况下，钢筋混凝土设计时，只利用混凝土的抗压强度。抗压强度虽与其它各种强度未必成比例关系，但由抗压强度可判断混凝土有关的其它力学性质和性能。

即使组成材料、配合比相同，混凝土的抗压强度也会随着龄龄、养护、试件尺寸、试验方法等不同而不同。用边长为15cm的立方体试件，在标准条件（温度 $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度90%以上）下，养护到28d，测得的抗压极限强度值作为强度的基准。根据抗压强度，混凝土可划分为下列标号：7.5、10、15、20、30、40、50及60MPa等。如测出28d的抗压强度为22MPa时，该混凝土标号则定为20MPa（即200号）。

混凝土的强度是由集料强度、水泥石强度和集料与水泥石之间的粘结强度所组成。将混凝土作为整体看时，后者是最薄弱环节。在普通混凝土中，粘结面破坏是最常见的破坏型式。所以混



凝土的强度主要取决于水泥石强度及其与集料表面的粘结强度。而水泥石强度及其与集料间的粘结强度又与水泥标号、水灰比及集料的性质有密切关系。此外，混凝土的强度还受施工质量、养护条件及龄期的影响。

影响混凝土强度的因素很多，并且这些因素相互间也有影响，因此是复杂的。若集料的质量与数量一定，施工中做到水泥石与集料完全粘结，那末可知混凝土的强度决定于水泥石的强度，而水泥石的强度取决于水灰比，结果变成混凝土的强度取决于水灰比了。水灰比学说是配合比设计的基础。

根据工程实践的经验，混凝土强度与水灰比、水泥标号等因素之间的关系可由下式表示：

$$R_{28} = AR_c \left( \frac{C}{W} - B \right)$$

式中  $R_{28}$ ——混凝土28d的抗压强度（MPa）；

$R_c$ ——水泥的实际强度（MPa）

$C/W$ ——灰水比；

$A$ 、 $B$ ——与集料品种、水泥品种、成型工艺有关的经验系数，其数值通过试验求得。

以水质比为中心，影响混凝土强度的要点由图2-7表示。

混凝土所处环境的温度和湿度，直接影响混凝土的硬化，原因是上述条件影响水泥的水化速度和水化完全程度。温度升高，水泥水化速度加快，因而混凝土强度发展也就加快。反之，温度降低，水泥水化速度减慢，混凝土强度发展相应迟缓。当温度降至冰点以下时，则由于混凝土中的水分大部分结冰，混凝土的强度停止发展，而且还会由于孔隙内水分结冰而引起的膨胀作用，将使混凝土的内部结构遭受破坏，使已经获得的强度受到损失，甚至完全崩溃。混凝土早期强度低，更容易冻坏，所以应当特别防止混凝土早期受冻。

周围环境的湿度，对水泥的水化作用能否正常进行有显著影响。湿度适当，水泥水化能顺利进行，使混凝土强度得到充分发

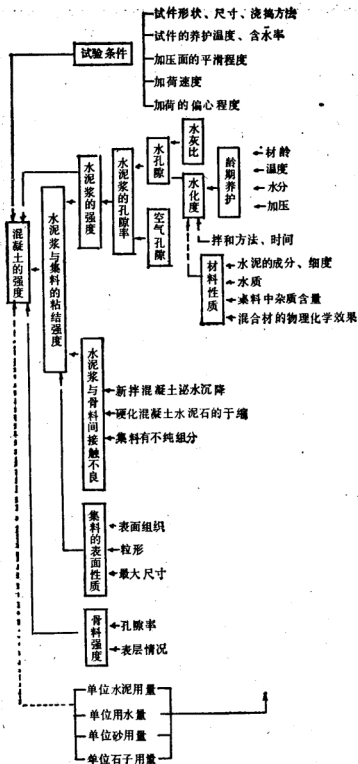


图 2-7 影响混凝土强度的因素

展, 如果湿度不够, 混凝土会失水干燥而影响水泥水化作用的正常进行, 甚至停止水化。这不仅严重降低混凝土的强度, 而且因水泥水化作用未能完成, 使混凝土结构疏松, 渗水性增大, 或形成干缩裂缝, 从而影响耐久性。

为了使混凝土正常硬化, 必须在成型后一定时间内维持周围环境有一定的温度和湿度。图 2-8 为混凝土强度与潮湿养护日期间的关系。

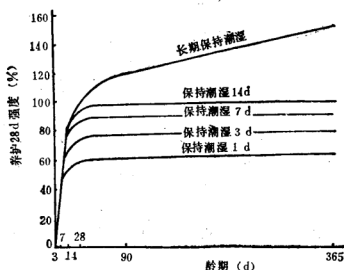


图 2-8 混凝土强度与保持潮湿日期的关系

### 2.5.3 混凝土配合比设计

混凝土配合比是指各组分材料的数量比例。设计混凝土配合比的任务, 就是要根据原材料的技术性能及施工条件, 确定出能满足工程所要求的技术经济指标的各组成材料的用量。

#### 一、配合比设计要求

1. 要满足混凝土结构设计的强度 (标号) 要求;
2. 要使混凝土混合物具有适应施工条件的流动性 (坍落度) 与良好的和易性;
3. 在某些特殊工程中, 混凝土还应满足抗冻、抗渗和抗侵蚀等耐久性的要求;
4. 要做到节约水泥和降低混凝土成本。

## 二、配合比设计——体积法

### (一) 确定水灰比

水灰比 $W/C$ 的选定必须从混凝土的强度和耐久性两方面同时考虑。

#### 1. 混凝土试配强度的确定

考虑到现场实际施工条件的变异,混凝土的试配强度应按设计标号参照下式确定:

$$R_{\text{配}} = R_{\text{标}} + \sigma_0$$

式中  $R_{\text{配}}$ ——混凝土试配强度 (MPa);

$R_{\text{标}}$ ——混凝土设计标号 (MPa);

$\sigma_0$ ——施工单位的混凝土标准离差的历史统计水平 (MPa)。

施工单位如具有30组以上混凝土试配强度的统计资料时,  $\sigma_0$ 可按下式求得:

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n R_i^2 - n\bar{R}^2}{n-1}}$$

式中  $R_i$ ——第  $i$  组的试块强度 (MPa);

$\bar{R}$ —— $n$  组试块强度的平均值 (MPa)。

施工单位如无历史资料时,  $\sigma_0$ 可按表2-17取值:

$\sigma_0$  取值表

表 2-17

$R_{\text{标}}(\text{MPa})$	10.0~20.0	25.0~40.0	50.0~60.0
$\sigma_0(\text{MPa})$	4.0	5.0	6.0

2. 根据已选定的水泥标号、粗骨料种类及所要求的混凝土试配强度, 用经验公式计算出水灰比。

采用碎石时:

$$R_A = 0.46R_c(C/W - 0.52) \text{ 即 } W/C = \frac{0.46R_c}{R_A + 0.24R_c}$$

采用卵石时:

$$R_A = 0.48R_c(C/W - 0.61) \text{ 即 } W/C = \frac{0.48R_c}{R_A + 0.29R_c}$$

式中  $C/W$ ——混凝土所要求的灰水比值；

$W/C$ ——水灰比值；

$R_0$ ——水泥的实际强度 (MPa)；

$R_A$ ——混凝土试配强度 (MPa)。

当无法取得水泥实际强度时，可采用下式计算水泥强度： $R_0 = K_0 \cdot R^b$ ，式中 $R^b$ 是水泥标号， $K_0$ 为水泥标号的富余系数，应按不同地区水泥具体情况定出。在尚无统计资料时，可取全国平均水平1.13。此时水灰比的计算可按下式进行：

采用碎石时：

$$R_A = 0.52 R^b (C/W - 0.52) \text{ 即 } W/C = \frac{0.52 R^b}{R_A + 0.27 R^b}$$

采用卵石时：

$$R_A = 0.54 R^b (C/W - 0.61) \text{ 即 } W/C = \frac{0.54 R^b}{R_A + 0.33 R^b}$$

对于出厂期超过三个月或存放条件不良的变质水泥，应重新鉴定其标号，并按实际强度进行计算。

### 3. 按耐久性要求复核水灰比

按强度要求计算出的水灰比，应满足表2-18根据耐久性要求规定的最大水灰比，即计算所得的水灰比如果大于表2-18规定的水灰比值时，则应按表中规定的最大水灰比值选取。

混凝土的最大水灰比和最小水泥用量表 表 2-18

混凝土所处的环境条件	最大水灰比	普通混凝土的最小水泥用量(kg/m³)	
		配 筋	无 筋
不受雨雪影响的混凝土	不作规定	225	200
受雨雪影响的露天混凝土，位于水中及水位升降部位、在潮湿环境中的混凝土	0.70	250	225
寒冷地区水位升降范围内、受水压作用的混凝土	0.65	275	250
严寒地区水位升降范围内的混凝土	0.60	300	275

表2-18所列水灰比指水与水泥(包括外掺混合材料)用量之比;最小水泥用量(包括外掺混合材料)当用人工捣实时,应增加25kg/m<sup>3</sup>;标号为100号(10MPa)的混凝土,最大水灰比和最小水泥用量可不受表2-18的限制;寒冷地区指最冷月份的月平均温度在-5~15°C之间,严寒地区指最寒冷月份的月平均温度低于-15°C。

## (二) 确定用水量

混凝土配合比设计时,应力求采用最小单位用水量。用水量的多少,主要根据所要求混凝土坍落度及所用集料粗细、表面光滑粗糙等因素来决定。如无经验时,可按不同工程及施工条件先选用适宜的坍落度(表2-19),再按表2-20选用每1m<sup>3</sup>混凝土的用水量。

混凝土浇筑时的坍落度

表 2-19

结 构 种 类	坍 落 度 (cm)
基础或地面等的垫层、无配筋的厚大结构(挡土墙、基础或厚大的块体等)或配筋稀疏的结构	1~3
板、梁和大型及中型截面的柱子等	3~5
配筋密集的结构(薄壁、斗仓、筒仓、细柱等)	5~7
配筋特密的结构	7~9

表2-20用水量系采用中砂时的平均值。如采用细砂,每m<sup>3</sup>混凝土用水量可增加5~10kg,采用粗砂可减少5~10kg。混凝土

混凝土用水量选用表(kg/m<sup>3</sup>)

表 2-20

所需坍落度 (mm)	卵石最大粒径(mm)			碎石最大粒径(mm)		
	10	20	40	15	20	40
10~30	190	170	160	205	185	170
30~50	200	180	170	215	195	180
50~70	210	190	180	225	205	190
70~90	215	195	185	235	215	200

坍落度小于10mm时，用水量按各地现有经验或经试验取用。表2-20所列数据不适用于水灰比小于0.40或大于0.80的混凝土。

### (三) 计算水泥用量

根据已确定的水灰比 ( $C/W$ ) 及用水量 ( $W_0$ ) 可求出水泥用量:

$$C_0 = C/W \times W_0 = \frac{W_0}{W/C}$$

为保证混凝土的耐久性，由上式算得的水泥用量还要满足表2-18所规定的最小水泥用量的要求，如算得的水泥用量少于表2-18所规定的要求，应调整水泥标号，或按表2-18最小水泥用量采用。

### (四) 确定砂率

确定砂率的大小其原则是以砂来填充石子空隙，并稍有富余。砂率可根据本单位对所用材料的使用经验选用合理的数值。如无使用经验，则可按集料品种、规格及水灰比值，通过查表确定。表2-21为混凝土砂率选用表。

混凝土砂率选用表

表 2-21

水 灰 比 ( $W/C$ )	碎石最大粒径(mm)			卵石最大粒径(mm)		
	15	20	40	10	20	40
0.40	30~35	29~34	27~32	26~32	25~31	24~30
0.50	33~38	32~37	30~35	30~35	29~34	28~33
0.60	36~41	35~40	33~38	33~38	32~37	31~36
0.70	39~44	38~43	36~41	36~41	35~40	34~39

表中数值系中砂的选用砂率。对细砂或粗砂，坍落度大于60mm或小于10mm时，应相应地增加或减少砂率。

### (五) 计算砂石用量

假定1m<sup>3</sup>混凝土的材料——水泥、砂、石、水和空气，在搅拌后成型完毕时，为完全密实状态，正好为1m<sup>3</sup>混凝土。其砂石用量可使用以下关系式计算：

$$\frac{C_0}{\gamma_c} + \frac{S_0}{\gamma_s} + \frac{G_0}{\gamma_g} + \frac{W_0}{\gamma_w} + 10\alpha = 1000$$

$$\frac{S_0}{S_0 + G_0} \times 100\% = S_p\%$$

式中  $C_0$ ——每 $m^3$ 混凝土的水泥用量 ( $kg/m^3$ ) ;

$S_0$ ——每 $m^3$ 混凝土的砂子用量 ( $kg/m^3$ ) ;

$G_0$ ——每 $m^3$ 混凝土的石子用量 ( $kg/m^3$ ) ;

$W_0$ ——每 $m^3$ 混凝土的用水量 ( $kg/m^3$ ) ;

$\gamma_c$ ——水泥比重 ( $g/cm^3$ ) , 可取为2.9~3.1;

$\gamma_s$ ——砂子的视比重;

$\gamma_g$ ——石子的视比重;

$\gamma_w$ ——水的比重 ( $g/cm^3$ ) , 可取为1.0;

$\alpha$ ——混凝土含气量百分数 (%) , 在不使用引气型外加剂时 $\alpha$ 可取为1;

$S_p$ ——砂浆 (%) 。

### (六) 初步配合比

配合比有两种表示形式

1. 以 $1m^3$ 混凝土中各材料的用量 ( $kg$ ) 表示。

2. 混凝土中水泥、砂、石用量的比例 (以水泥用量为1, 重量比) 和水灰比;

水泥:砂:石和水灰比 =  $1 : x : y$  和  $\frac{W}{C}$ 。

### 三、配合比设计——容重法

根据经验, 如果原材料情况比较稳定, 所配制的混凝土混合物的容重将接近一个固定值, 这就可以先假设一个混凝土混合物容重值, 再根据各材料之间的关系, 计算出各材料的用量。

混凝土容重的确定, 可根据本单位积累的经验资料确定, 无资料时可按表2-22选用。

确定水灰比、用水量、水泥用量、砂率均与体积法相同。砂石用量的计算可根据选用的假定容重计算, 计算式为:

$$C_0 + S_0 + G_0 + W_0 = \gamma_b$$



混 凝 土 容 重

表 2-22

混凝土标号(MPa)	≤10.0	15.0~30.0	>30.0
计算容重(kg/m³)	2360	2400	2450

$$\frac{S_0}{S_0 + G_0} \times 100\% = S_p\%$$

式中  $\gamma_h$ ——拌合物的计算容重 (kg/m³)。

砂石用量按下式计算:

$$S_0 + G_0 = \gamma_h - C_0 - W_0$$

$$S_0 = (S_0 + G_0) \times S_p$$

$$G_0 = (S_0 + G_0) - S_0$$

#### 四、试配和调整

混凝土初步配合比是借助于一些经验公式和数据计算出来的,或是利用经验资料查得。在实际施工中,所用材料的情况往往会有变化,而影响混凝土性能的因素又很多,所以需要验证其和易性、容重、强度是否符合工程要求,需经过试配进行调整,从而确定施工配合比。

试配和调整方法如下:

初步配合比确定后,即可取材料试配,试配用拌合量应根据集料最大粒径确定,见表2-23。如需进行抗冻、抗渗等项目的试验,则应根据试验项目的实际需要计算材料用量。

采用机械搅拌时,拌合物数量应不小于搅拌机额定拌和量的四分之一。

混 凝 土 试 配 用 拌 合 量

表 2-23

集 料 最 大 粒 径 (mm)	拌 合 物 数 量 (l)
30或以下	15
40	30

### 1. 和易性的调整

按初步配合比计算量称取各材料进行试拌，拌和方法应尽量与生产施工时使用的方法相同。搅拌均匀后测量坍落度，并仔细检查有无分层、泌水、流浆等情况。如果坍落度低于设计要求，可保持水灰比不变，增加适量水泥浆。对于普通混凝土，每增加1cm的坍落度，约需增加水泥浆2~5%；如坍落度大于设计要求，并且观察到拌合物粘聚性不足时，可保持砂石比不变而增加骨料，或调整砂率（保持砂石总量不变），重新拌和，试验至满足设计要求为止。

坍落度调整试验时间不能过长，一般不超过20min，如时间过长，试验则失去代表性，应重新取样试拌。

经过调整后，应重新计算各组成材料比例，提出供检验混凝土强度用的基准配合比。

### 2. 强度的复核

按和易性要求调整后的基准配合比，成型混凝土立方体试块，并测定其实际容重（湿容重），作为计算材料用量的基础。检验混凝土强度至少应采用三个不同的水灰比（用水量相同）进行试拌成型。除基准配合比外，另二组的水灰比分别为增加或减少0.05，并稍调整砂率确定。

三组不同水灰比的拌和物满足和易性要求后，每组拌和物应至少成型一组（三块）试块，标准养护28d试压。有条件的单位可同时制作几组试块，以供早期或快速检验，以便提前定出混凝土配合比，供实际施工使用。但必须按28d标准养护的强度作为配合比的基准。选出符合强度要求、水泥用量又少的一组最适宜的配合比。

### 3. 试验室配合比

用按和易性和强度均符合要求的配合比试拌材料用量和实际容重，计算出1m<sup>3</sup>混凝土的材料用量：

$$C = \frac{C_r}{C_r + G_{\text{砂}} + G_{\text{石}} + W_{\text{r}}} \times \gamma_{\text{实际}} \quad (\text{kg})$$

$$G_{\text{砂}} = \frac{G_{\text{砂试}}}{C' + G_{\text{砂试}} + G_{\text{石子}} + W'} \times \gamma_{0\text{实际}} \quad (\text{kg});$$

$$G_{\text{石}} = \frac{G_{\text{石试}}}{C' + G_{\text{砂试}} + G_{\text{石试}} + W'} \times \gamma_{0\text{实际}} \quad (\text{kg});$$

$$W = \frac{W_{\text{试}}}{C' + G_{\text{砂试}} + G_{\text{石试}} + W'} \times \gamma_{0\text{实际}} \quad (\text{kg}).$$

#### 4. 施工配合比

试验配合比以干燥材料为基础，而工地实际使用的材料都含有一定的水分，并且含水率是经常变化的，故应随时根据现场砂石含水情况进行修正，修正后的配合比，叫施工配合比。

设实测砂子含水率为 $a\%$ ，石子含水率为 $b\%$ ，则换算施工配合比，其材料实际用量为：

$$\text{水泥：} C' = C \quad (\text{kg})$$

$$\text{砂子：} S' = S(1 + a\%) \quad (\text{kg})$$

$$\text{石子：} G' = G(1 + b\%) \quad (\text{kg})$$

$$\text{水：} W' = W - (S \times a\%) - (G \times b\%) \quad (\text{kg})$$

$$\text{水泥：砂子：石子} = 1 : x : y$$

$$\text{水灰比：} W' / C'.$$

## 第三章 混凝土减水剂的物理 化学性质

---

混凝土外加剂大致可分为具有表面活性作用的减水剂（或引气剂减水剂）、无机电解质盐类以及有机和无机物相结合的复合外加剂等三大类。不同类型的外加剂，在混凝土中所起的作用各不相同。在近代混凝土外加剂中，表面活性剂占有极重要的位置。无论是普通的表面活性剂或是高分子表面活性剂，它们的合成或天然产品大都可以用来作为制造混凝土减水剂、引气剂、起泡泡剂、消泡剂和调凝剂等的主要组分。现就表面活性剂的物理化学性质及其对混凝土的作用加以简要阐述。

### 3.1 表面活性剂的基本性质和作用

表面活性剂已被广泛应用于纺织、制药、化妆品、建材、采矿以及民用洗涤等各个领域。本世纪五十年代以来，混凝土减水剂（也是表面活性物质）在混凝土工程及制品中的应用日益广泛，给表面活性剂的应用开辟了一个新的应用领域。表面活性剂的基本作用，是降低分散体系中二相界面的自由能，提高分散体系的稳定性。表面活性剂具有各式各样的分子结构，因而带来各自性能上的差异。因此研究表面活性剂性质时，应该注意它与分子结构间的联系以及它们对水泥水化反应的影响。

#### 3.1.1 表面活性剂

表面活性剂（或称界面活性剂）是能显著改变（通常为降低）液体表面张力或二相间界面张力的物质。分子结构中含有亲水基团（极性基团）和憎水基团（非极性基团）两个组成部分，

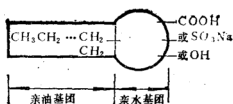
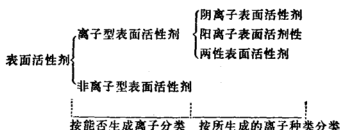


图 3-1 表面活性剂分子结构

如图3-1所示。表面活性剂的分类方法很多，可按化学结构、合成方法、性能、用途、所采用的主要原料或其组合情况来分类。但最常用和最方便的方法是按离子的类型分类。表面活性剂溶于水时，亲水基团一端凡能电离生成离子的称为离子型表面活性剂；凡不能电离生成离子的称为非离子型表面活性剂。其分类如下：



## 一、离子型表面活性剂

离子型表面活性剂又可分为阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性表面活性剂三类。

### 1. 阴离子表面活性剂

此类表面活性剂的亲水基团一端能解离出阴离子，而使其本身带负电荷。由于阴离子表面活性剂的价格较便宜以及性能良好，因此它的产量至今仍占表面活性剂的首位。混凝土中所使用的减水剂主要是阴离子表面活性剂，如羧酸酯、烷基芳香族磺酸盐、木质素磺酸盐等。

### 2. 阳离子表面活性剂

此类表面活性剂的亲水基团一端能解离出阳离子，而使其本身带正电荷。阳离子表面活性剂易吸附于固体表面，从而有效地

改变固体性质。可用作浮选、胶化以及颜料分散剂。阳离子表面活性剂绝大部分是含氮化合物，有机胺衍生物。

### 3. 两性表面活性剂

此类表面活性剂的亲水基一端，既能解离出阴离子又能解离出阳离子。这类表面活性剂是具有二种亲水基团的表面活性剂。两性表面活性剂中有羧酸盐型和磷酸盐型两种。

### 二、非离子型表面活性剂

该类表面活性剂，其亲水基团不是离子型的。因此不受介质pH值和电解质的影响，在溶液中的稳定性高。非离子型表面活性剂主要有乙二醇型和多元醇型。

#### 3.1.2 表面活性剂的基本性质和作用

##### 一、表面吸附与表面张力（表面能）

在对液体表面的研究中，观察到液滴往往呈球形，这反映了液体表面的一种特有的现象。产生这一现象的原因在于，表面分子受内、外作用力的不平衡。液滴内部的分子密度总是大于表面的分子密度，所以表面分子受到内部的引力作用比外部的大，这就使得表面有缩小的趋势。若要避免表面缩小，必须提供一个反抗向内拉的作用力、将液体分子重新拉回到表面上来，这个力就称为表面张力 $\sigma$  (dyn/cm)，也可用在等温、等压、可逆情况下增大单位表面积所消耗的功，即表面能 $\gamma$  (erg/cm<sup>2</sup>)表示。

与 $\sigma$ 具有相同的量纲和数值，只是表示形式不同而已。

对固—液界面来说，由于固体表面不能改变其固有的形状，因此，其表面能的降低常常表现为对液体中表面活性剂的吸附。吸附的结果使其表面能降低，因而产生一系列的表面效应，诸如分散、湿润、起泡、乳化、洗涤和润滑等作用。

一般把两相界面上溶质浓度和溶液内部浓度不同的现象称为吸附。当溶液中的溶质被粉体（水泥）粒子吸附后，如果表面层中溶质的浓度大于溶液内部溶质的浓度，则结果使表面张力降低。这种吸附称为正吸附，反之，称为负吸附，表面张力反而增加，因此，吸附现象与表面张力有着密切关系。对吸附作用，吉

布斯 (Gibbs) 曾提出如下公式:

$$\gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (3-1)$$

式中  $\gamma$ ——表面层吸附的溶质量, 即单位表面上溶质过剩的摩尔数 ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ );

$C$ ——溶质在溶液中的摩尔浓度 ( $\text{mol}/\text{l}$ );

$\sigma$ ——表面张力或表面能 ( $\text{dyn}/\text{cm}$  或  $\text{erg}/\text{cm}^2$ );

$T$ ——绝对温度 ( $\text{K}$ );

$R$ ——气体常数 ( $8.31 \times 10^7 \text{erg}/^\circ\text{C} \cdot \text{mol}$ )。

$\frac{d\sigma}{dc}$ ——表面张力的改变率, 表示该物质表面活性的大小。

上式说明, 吸附量  $\gamma$  依赖于吸附溶质的浓度  $C$  以及溶液的表面张力随浓度变化的速率  $\frac{d\sigma}{dc}$ 。若所加入的溶质能使溶液的表面

张力下降, 即  $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ , 则表面层的溶质浓度比溶液内部大 ( $\gamma >$

$0$ ), 为正吸附, 产生这种吸附的物质就是表面活性剂。若与此相反, 则为负吸附, 产生这种吸附的物质为非表面活性物质。若

$\frac{d\sigma}{dc} = 0$  ( $\gamma = 0$ ), 即无吸附作用。

水泥颗粒对减水剂的吸附: 水泥水化过程中不同矿物对阴离子表面活性剂的吸附性不同, 如水泥水化初期  $\text{C}_3\text{A}$  吸附性最强, 其次是  $\text{C}_4\text{AF}$ 、 $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_2\text{S}$ 。不少学者通过实验证实, 水泥胶粒表面在水化初期带正电荷, 随着水化的延续, 水泥胶粒表面逐渐转化成带负电荷。因此, 水泥若一接触水, 就会促使较多的阴离子表面活性剂拥聚到带异号电荷的水泥颗粒的表面, 造成整个溶液中表面活性剂浓度迅速下降。阴离子表面活性剂 (这里是指减水剂) 是一种聚合物电解质, 它在水泥浆碱性介质中解离成带电荷的阴离子和普通金属阳离子。如  $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na} \longrightarrow \text{R}-\text{SO}_3^- + \text{Na}^+$ , 同时, 大分子量的阴离子 ( $\text{R}-\text{SO}_3^-$ ) 被水泥颗粒表面所吸附, 并在水泥颗粒表面形成一层溶剂化的单分子膜, 使水泥

颗粒间的凝聚作用减弱，颗粒间的摩擦阻力减小，因而使水泥颗粒分散，水泥浆体的粘度下降，流动性得到改善。

观察一下表面活性剂水溶液表面张力的变化，有助于我们理解其基本性质。不论哪种表面活性剂都会如图3-2所示的那样，开始时表面张力随表面活性剂浓度的增加而急剧下降，以后则大体保持不变。

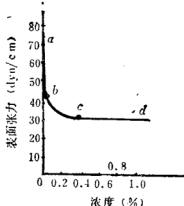


图 3-2 表面活性剂水溶液与表面张力的关系

图3-3是表示按(a)、(b)、(c)、(d)顺序，逐渐增加表面活性剂浓度时，其水溶液中表面活性剂分子的活动情况。

图3-3(a)为极稀溶液，它相当于纯水的表面张力72dyn/cm(20°C条件下)；即在表面活性剂浓度极低时，空气和水的界面上还没有聚集很多表面活性剂。因此，空气与水几乎还是直接接触着，水溶液的表面张力下降并不明显，接近于纯水状态，相当于在图3-2上的a点处。

图3-3(b)为稀溶液，它比图3-3(a)的浓度稍有增加，相当于处在图3-2中表面张力急剧下降部分的(ab)段。此时只要稍微增加些表面活性剂，它就会很快地聚集到水面，使空气和水的接触面显著减少，从而使表面张力急剧下降。

图3-3(c)为达临界胶束浓度的水溶液，随着表面活性剂浓度的逐渐增加，水溶液表面聚集了足够量的表面活性剂，并毫无间隙地密布于液面上，形成所谓的单分子膜。此时，空气与水接近于完全隔绝状态。相当于在图3-2中的c点处，表面张力不再下降。若增加些表面活性剂的浓度，水溶液中的表面活性剂分子或



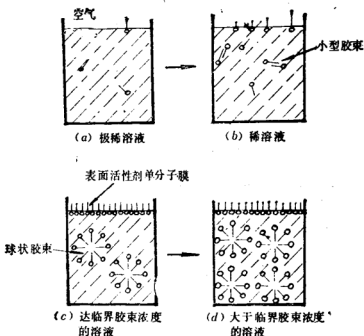


图 3-3 表面活性剂的浓度变化与表面活性剂活动情况的关系

离子便排列成憎水基向里，而亲水基向外的胶束（或胶团）。通常把表面活性剂形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度。

图3-3(d)为达超临界胶束浓度的水溶液。此时，若再增加表面活性剂的浓度，胶束虽然随之增加，但水溶液表面已经形成了完整的一层单分子膜，空气与水的接触面积不会再缩小，因此，也就不能再降低表面张力了。此状态相当于图3-2曲线上的水平部分 $cd$ 段。

上述现象，可使我们了解到为什么提高水溶液中表面活性剂的浓度，开始时表面张力急剧下降，而当达到一定浓度后就保持恒定不再下降的道理。

表面活性剂在水溶液中的浓度达临界胶束浓度为界限，若高于或低于此临界浓度，其水溶液的表面张力及其他性质都会有较大的差别。因此，减水剂在水泥—水体系中的浓度若等于或稍高于临界胶束浓度时，就能充分地显示其减水作用。

## 二、分散作用

固体微粒均匀地分散于一种液体中，这种液体就称为分散液。一般这种分散液中的微粒直径在 $0.1\mu\text{m}$ 至 $n+\mu\text{m}$ 。将磨细的固体微粒分散到液体中，可能出现如下三种情况：一是固体微粒相互粘结，形成凝聚体；二是各固体微粒保持独立状态（良好分散）；三是处于上述二者之间。一般，固体微粒在易于扩散的液体中会很好地分散，而在不能扩散的液体中会产生凝聚。易凝聚的固体微粒其凝聚倾向受到抑制的这种作用称为分散作用；而促进其凝聚倾向的作用称为凝聚作用。

水泥颗粒间，通常在加水拌和时，由于缺少同性静电荷，致使部分水泥颗粒因受到凝聚力的作用而絮凝成团。若在水泥浆体中加入少量表面活性剂（减水剂），就可显著地降低分散液的表面能，水泥颗粒就易于分散。

若从水泥胶粒表面动电性质来看，水泥中不同矿物在水化初期所带的动电电荷并不相同， $\text{C}_3\text{A}$ 和 $\text{C}_4\text{AF}$ 等铝酸盐矿物在水化初期所带动电电荷为“正”，对减水剂阴离子基团的吸附能力最强，而 $\text{C}_3\text{S}$ 和 $\text{C}_2\text{S}$ 等硅酸盐矿物在水化初期所带的动电电荷为“负”，对减水剂的吸附能力相对较弱。通过实验发现，在水泥水化初期，水泥胶粒（各种矿物的混合体）所带的动电电位为正值，随着水化时间的延续，逐渐转化成带负电荷。出现这一现象的原因是铝酸盐矿物组分在水化初期反应强烈，硅酸盐矿物组分的水化反应相对较缓和，因而胶粒表面的动电性质由铝酸盐矿物组分的动电性质所决定。但随着水化反应的进行，硅酸盐矿物组分的水化逐渐占了主导地位，因而水泥胶粒表面的动电性质逐渐由硅酸盐矿物组分的动电性质所决定。因此，水泥在水化初期就拥有双电层结构和动电电位（ $\xi$ ）， $\xi$ 电位可以看作水泥—水体系统动电性质的综合指标。若水泥—水体系中加入减水剂，带有正或负电荷的水泥胶粒界面就将吸附整个体系中带相反电荷的离子，形成固定层（紧密层），其余离子形成由水泥胶粒表面以扩散形式分布于可动层（扩散层）。当胶粒在电场作用下作相对运动时，推移面（剪切面）上将产生电位差——即 $\xi$ 电位。水泥胶粒

表面双电层结构模型如图3-4所示。

通过测试和计算，可画出不同浓度的减水剂溶液与水泥胶粒 $\zeta$ 电位的关系曲线，如图3-5所示。

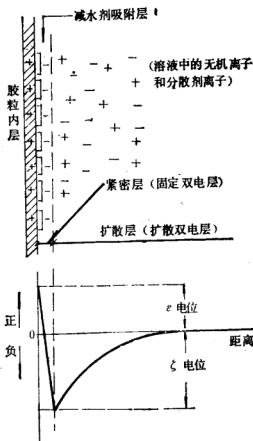


图 3-4 吸附减水剂的水泥胶粒表面双电层结构模型

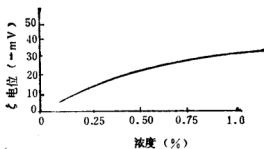


图 3-5 水泥胶粒表面的 $\zeta$ 电位与减水剂浓度间的关系

水泥胶粒表面 $\zeta$ 电位是随着减水剂溶液浓度的增加而增大(在一定范围内),即水泥胶粒间的斥力增大,进一步提高了整个分散体系的稳定性。所谓分散体系是指一种物质以小的粒子分散在另一物质中所构成的体系。这种体系可以是均匀的(单相),也可以是不均匀的(多相),例如水泥浆和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体溶液。一般把分散的那些或大或小的粒子称为分散相,而把另一物质称为分散介质。在分散体系中分散相总是不连续的,而分散介质通常是连续的。水泥浆是连续相水(分散介质)和另一不连续相水泥颗粒(分散质)所组成的不均匀的混合物。

总之,减水剂对水泥颗粒显示出较强的分散作用是由于:固-液界面上的正吸附,表面能下降而使分散体系固有的热力学不稳定程度降低,减水剂分子解离,使胶粒的 $\zeta$ 电位提高,因而静电斥力增大,形成起抑制凝聚倾向的定向吸附层并改变了悬浮体中水泥颗粒的大小级配,使微细水泥颗粒的组分有较大幅度的增加。

### 三、湿润作用

一般把液体能附着在固体上的现象称为湿润或润湿,严格地讲液固二相接触后,体系中界面自由能降低的现象称为湿润。其界面自由能降低的大小即表示湿润程度的大小。

湿润现象是自然界常见的现象。当在固体表面分别滴下一滴水 and 一滴表面活性剂水溶液时,则会出现现象图3-6(a)、(b)和(c)那样不同的水珠形状。观察其水珠形状,就可以判定图3-6(b)比(a)湿润得好。湿润程度可以用图3-6中的 $\theta$ 角来表示,一般接触角称为湿润角。 $\theta$ 角愈接近于零,表示该溶液对固体表面湿润得愈好,当 $\theta$ 角为 $180^\circ$ (如图3-6c所示)时,表示该种溶液对固体表面完全不能湿润,如树叶上滚动的水珠一样。

湿润角是以数字表示物体间的湿润程度,所以湿润和界面张力的关系也就可以用数字来表达了。由图3-7可以看出,在液滴与固体交界处有三种表面张力同时作用着,即固-气、固-液、液-气界面的界面张力( $\sigma_{s,g}$ 、 $\sigma_{s,l}$ 、 $\sigma_{l,g}$ )。固-气间的界面张

力 $\sigma_{s,g}$ 力图使液滴扩展, 而固-液和液-气间的界面张力 $\sigma_{i,s}$ 和 $\sigma_{i,g}$ 力图使液滴收缩。三者相互作用的结果, 使液-气-固界面在 $x$ 点处, 其界面张力必须满足下述关系才能达到平衡, 即

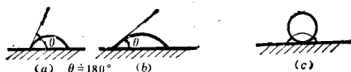


图 3-6 湿润与湿润角

$$\sigma_{i,s} + \sigma_{i,g} \cos \theta = \sigma_{s,g}$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{s,g} - \sigma_{i,s}}{\sigma_{i,g}} \quad (3-2)$$

上式表示接触角 $\theta$ 与界面张力间的关系。可以得出如下四种情况:

(1) 当 $\sigma_{s,g} - \sigma_{i,s} < \sigma_{i,g}$ 时, 则 $1 > \cos \theta > 0$  ( $\theta < 90^\circ$ ), 表示部分湿润;

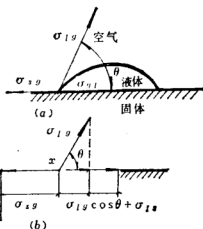


图 3-7 湿润角与界面张力的关系

(2) 当 $\sigma_{s,g} - \sigma_{i,s} = \sigma_{i,g}$ 时, 则 $\cos \theta = 1$  ( $\theta = 0^\circ$ ), 表示完全湿润;

(3) 当 $\sigma_{s,g} - \sigma_{i,s} < 0$ 时, 则 $\cos \theta < 0$  ( $\theta = 90^\circ \sim 180^\circ$ ), 表示不湿润;

(4) 当 $\sigma_{s,g} - \sigma_{i,s} = -\sigma_{i,g}$ 时, 则 $\cos \theta = -1$  ( $\theta = 180^\circ$ ),

表示完全不湿润。

采用式(3-2)可以讨论当水珠中溶有表面活性剂时所发生的变化。式中 $\sigma_{s,g}$ 由固体的种类来决定,是一个常数, $\sigma_{1,s}$ 和 $\sigma_{1,g}$ 各为溶液与固体和气体间的界面张力,若溶液中加入一些表面活性剂,则 $\theta$ 角将变小,湿润作用将增强。

接触角 $\theta$ 可以用“倾板法”或其它如光学等方法来测定。

#### 四、发泡和消泡作用

这里所说的“泡”是指由液体薄膜包裹着的气体。如果某种液体易于成膜,则此种液相在搅拌过程中所形成的许多泡沫就不易破裂。因此,液体成膜能力的大小,决定着该种液体的起泡性。

在混凝土中所生成的气泡处于水泥微粒的间隙中,并被这些微粒所包围。加入表面活性剂后,由于气泡上存在着同性电荷,气泡间产生静电排斥作用,阻止各个气泡聚集成大气泡,因而水泥石中可获得较为稳定的微气泡。引气剂在混凝土中的应用,就是利用这个原理,来达到改善新拌混凝土和硬化混凝土的各种物理力学性能的目的。

空气引入量的多少与表面活性剂的种类、浓度、水灰比、集灰比、成型方法、温度等因素有关,尤其是搅拌时间和搅拌速度的影响更为显著。

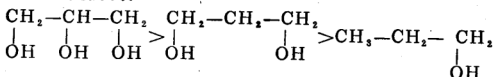
消泡作用就其现象来说,有破泡作用和抑泡作用的区别。破泡作用是在所发生的泡膜上滴上数滴破泡剂,就能使泡沫破裂,达到消除泡沫的目的。而抑泡作用是在溶液中预先掺加一些起抑制气泡作用的表面活性剂,使其在较长时间内,保持破泡条件。

#### 3.1.3 几类表面活性剂基团对水泥水化的影响

目前尚未能全面、系统地解释表面活性剂的化学结构与性质之间的关系。但它们之间确实存在着某些规律性。不同的有机化合物对水泥水化所产生的影响是不同的,出现这种现象的根源在于分子结构上的差异。下面就混凝土用有机类外加剂的几类基团对水泥水化的影响作简要介绍。

## 一、羟基（—OH）

典型的羟基化合物是脂肪醇类。简单的一元醇对硅酸盐水泥的水化起缓凝作用。产生缓凝的原因可以认为是由于羟基被水泥颗粒表面吸附以及羟基与水泥颗粒表面形成氢键的缘故。不同的水泥矿物对含有羟基的外加剂吸附能力不同，即C<sub>3</sub>A最强，其次是C<sub>4</sub>AF、C<sub>3</sub>S和C<sub>2</sub>S。醇类的同系物中，随着羟基数增多而对水泥的缓凝作用增强，如丙三醇可使水泥停止水化反应。缓凝作用的顺序为：



丙三醇（甘油）

丙二醇

丙醇

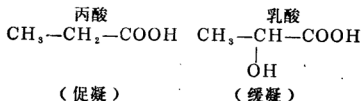
分子量较大的多元醇，如单糖、低聚糖等均具有较强的缓凝作用，同时随着憎水基团的增大而表面活性增强，因而，对水泥产生塑化、减水等作用。

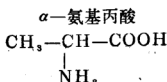
## 二、羧酸及羧酸盐基（—COOM）

含羧酸基的最简单的化合物是甲酸钙，可作为混凝土早强剂使用。实际上一般的羧酸盐都拥有这种作用。有机酸类化合物具有代表性的特征是：随着生成不溶性的盐类（如Ca盐），使水化速度减慢。同时随着烷基的增大而表面活性作用增强。另外，若烷基增大，则憎水性也增强。因此，硬脂酸及其盐类（如C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOM）可作混凝土的防水剂和脱膜剂使用。

## 三、羟基羧酸盐和氨基羧酸盐

如上所说，低级的羧酸盐不太延缓水泥的水化反应并有一定的早强作用。但若羧酸基的α位上的氢被羟基或氨基所取代，就会产生明显的缓凝作用。例如：





(缓凝)

这类缓凝剂除乳酸(盐)外,还有葡萄糖酸、酒石酸、柠檬酸、苹果酸、水杨酸以及它们的盐类。

羟基酸、氨基酸及其盐类对水泥的缓凝作用主要在于羟基、氨基( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ )在水泥浆的碱性介质中与游离的  $\text{Ca}^{2+}$  等生成不稳定的络合物,对水泥的初期水化产生抑制作用,但随着水泥水化的延续,其不稳定的络合物将自行分解,因而并不影响水泥的继续水化。这类缓凝剂对提高新拌混凝土的塑性和混凝土的后期强度增长是有利的,用于调节快硬水泥的凝结效果显著。

#### 四、磺酸盐

磺酸盐型的表面活性剂在水泥分散剂中占有很重要的地位,它是典型的阴离子型表面活性剂。由于在水化初期水泥粒子表面带正电荷,有利于阴离子表面活性剂的吸附,从而引起延缓水泥水化反应的作用。

总之,有机化合物的分子结构对水泥水化的影响是不同的。羧酸基和磺酸基的缓凝作用要比羟基弱,羟基有较强的缓凝作用,而羧酸基 $\alpha$ -位上有羟基或氨基的其缓凝作用就更强。

在表面化学领域内,最近特别注意复合效应问题。若把两种以上适宜的表面活性剂组合,则组合后的复合表面活性剂往往要比它们单独使用时的表面效应更好。

### 3.2 减水剂对新拌混凝土流变性质的影响

混凝土各组成材料(水泥、粗细集料、水和外加剂等)按一定比例拌合而制得的尚末凝结硬化的材料称为新拌混凝土(或称混凝土混合料)。新拌混凝土可以看成是一种由水和分散粒子组



成的体系，它具有弹性、粘性、塑性等特征。不少研究者正运用“流变学”所提供的理论深入研究新拌混凝土（包括加减水剂的新拌混凝土）的各种特性。

### 3.2.1 流变学大意

流变学是研究物体流动和变形的科学，是近代力学的一个分支。凡是在适当的外力作用下，物质产生流动和变形的性能称为该物质的流变性。所谓流动和变形，通常可归结为变形与应力关系随时间变化的规律。流变学的研究对象几乎包括了所有的物质，综合研究物质的弹性变形、塑性变形和粘性流动。对于水泥混凝土而言，则研究水泥浆、砂浆和新拌混凝土粘性、弹性、塑性的演变，以及硬化混凝土的强度、弹性模量和徐变等问题。

水泥净浆的流变研究是混凝土流变性质的基础和主要部分，但并不是问题的全部。混凝土本质上是一种“不同颗粒的体系”，在水泥净浆之外还应充分重视不同颗粒所起的作用。开展流变学研究对混凝土工艺有其实用意义，可以为施工合理化提供理论基础。因为混凝土的施工性实际上就是新拌混凝土在各种外力作用下变形与流动的组合，通过对变形与流动进行流变学理论分析，就可以导致正确的施工理论，这些在混凝土振动密实及泵送混凝土输送浇灌方面已见端貌。另外，在工作性（或流动性）试验中，作为特定的流动课题进行流变学分析，将有助于对问题的实质得到深刻理解。

研究材料流变特性时，要研究材料在某一瞬间的应力和应变的定量关系，这种关系常用流变方程来表示。而一般材料其流变方程的建立，都基于以下三种理想材料的基本模型或称流变基元，所谓“基元”即为流变学常采用的各种基本单元表征理想材料的行为。

胡克（Hooke）体模型（H-模型），表示具有完全弹性的理想材料。

圣维南（St. Venant）体模型（StV-模型），表示超过屈服点后只具有塑性变形的理想材料。

牛顿 (Newton) 体模型 (N-模型), 表示只具有粘性的理想材料。

以上三种基本模型的表示方式、流变方程和应力-应变-时间的关系如图3-8所示。

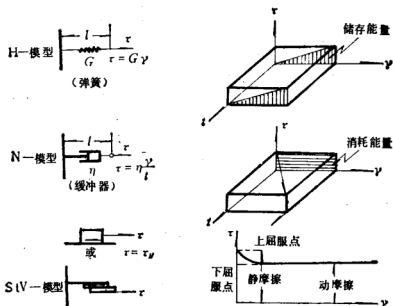


图 3-8 流变基本模型

弹性、塑性、粘性和强度是四个基本流变性质, 根据这些基本性质可以导出其他性质。胡克固体具有弹性和强度, 但没有粘性。圣维南固体具有弹性和塑性, 但没有粘性。牛顿液体具有粘性, 但没有弹性和强度。严格地说, 以上三种理想物体并不存在, 而大量物体是介于弹、塑、粘性体之间。所以实际材料的流变性质具有上述所有四个基本流变性质, 只是在程度上有所差异。因此各种材料的流变性质可用具有不同的弹性模量  $G$ 、粘性系数  $\eta$  和表示塑性的屈服应力  $\tau_y$  的流变单元, 以不同的形式组合成流变模型来加以研究。

### 3.2.2 新拌混凝土的流变方程

固体材料在外力作用下要发生弹性变形和流动。当应力较小时作弹性变形, 应力大于某一限度(屈服值)时, 将发生流动。新

拌混凝土也基本上具有类似的变形特性，但由于屈服值很小，所以受流动方面的特征所支配。

新拌混凝土的流变性质可以用宾汉姆 (Bingham) 模型来研究。宾汉姆模型的结构式为牛顿液体模型并联圣维南固体模型，然后再串联胡克固体模型，如图3-9所示。

宾汉姆公式表示如下：

$$\tau = \tau_0 + \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (3-3)$$

式中  $\tau$ ——模型的总剪切应力；

$\tau_0$ ——屈服剪切应力；

$\eta$ ——塑性粘度系数；

$\frac{d\gamma}{dt}$ ——剪切速率即速度梯度。

牛顿液体和宾汉姆体的流变方程中粘度系数 $\eta$ 为常数，应变速度即速度梯度 $D\left(=\frac{d\gamma}{dt}\right)$ 和切应力 $\tau$ 的关系曲线(称流动曲线)成直线形状，如图3-10(a)、(c)。但若流体中有分散粒子存在，胶体中凝聚结构比较强，则粘度系数 $\eta$ 将是 $\tau$ 或 $D$ 的函数，则流动曲线形状如图3-10(b)、(d)那样，分别称为非牛顿液体和一般宾汉姆体。流态混凝土接近于非牛顿液体，通常的新拌混凝土接近于一般宾汉姆体。

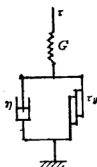


图 3-9 宾汉姆模型

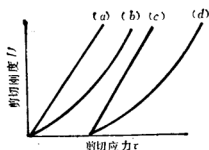


图 3-10 流动曲线的基本类型

(a) 牛顿液体；(b) 非牛顿液体；(c) 宾汉姆体；(d) 一般宾汉姆体

### 3.2.3 新拌混凝土流变参数 $\tau_0$ 与 $\eta$ 的含义

由新拌混凝土的流变方程  $\tau = \tau_0 + \eta \frac{d\gamma}{dt}$  可知，屈服剪切应力 $\tau_0$ 与粘度 $\eta$ 是决定新拌混凝土流变特性的基本参数。屈服剪切应力 $\tau_0$ 是阻止塑性变形的最大应力，故又称为塑性强度。当在外力作用下产生的剪切应力小于屈服剪切应力时，新拌混凝土不发生流动（或是已流动的物体将停止流动），只有当剪切应力比屈服剪切应力大时，才会发生流动，并可塑造成一定形状制品。而且只有在制品本身的重量不产生超过屈服剪切应力的应力时，制品的形状才能保持不变（无侧模情况下）。屈服剪切应力可用试验来测定。如图3-11装置，当改变垂直压力 $p$ 时，可测得不同的使新拌混凝土发生运动的最大剪切应力 $\tau_{max}$ 。作 $p-\tau$ 图，得 $p-\tau$ 直线，延长此直线交于 $\tau$ 轴的数值便是 $\tau_0$ ，如图3-12所示。

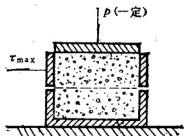


图 3-11 直接剪切试验

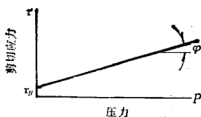


图 3-12  $p-\tau$ 图

粘性系数 $\eta$ 是液体内部结构阻碍流动的一种性能。它是由于流动的液体中，在平行流动的各流层之间，产生与流动方向相反的阻力（粘滞阻力）的结果。对于不同的液体，粘性有大有小，取决于液体的内部结构。若物体的粘性大到无穷大，则其流动微乎其微，以致无法测量，实际上就成为弹性体。粘性愈小，则流动愈大。粘性系数单位用泊（ $P_0$ ）表示。当剪切应力 $\tau = 1 \text{ dyn/cm}^2$ ，产生的速度梯度为 $D = 1/\text{s}$ 时，其粘性系数 $\eta = 1P$ （ $1P = 1 \text{ dyn}\cdot\text{s/cm}^2$ ）。 $20^\circ\text{C}$ 条件下，水的粘度系数约为 $0.01P_0$ 。

### 3.2.4 减水剂对新拌混凝土流变性质的影响

从流变学角度看，要制备流动性好的新拌混凝土，则必须拆

开浆体中水泥颗粒间阻碍浆体流动的粘滞结构，使水泥颗粒在水介质中充分分散，一般把上述现象称为胶溶或稀释。影响浆体胶溶的因素很多，如水泥的矿物组成、水泥颗粒的形状尺寸、矿物结晶的完整程度以及操作条件和环境因素等。上述各种因素直接或间接地控制着浆体中水泥颗粒的稳定性。介质条件不同，就有可能改变浆体中水泥颗粒所带电荷的数值，即改变颗粒间的静电斥力。这种静电斥力的大小，可用爱特华公式计算：

$$f \propto \frac{\xi^2}{K} \quad (3-4)$$

式中  $f$ ——浆体中水泥颗粒间的排斥力；

$\xi$ ——胶粒的动电电位；

$K$ ——德拜常数。

由公式(3-4)可知，水泥颗粒间的排斥力  $f$  与  $\xi$  电位的平方成正比。因此，当新拌混凝土中适量加入减水剂，会使水泥颗粒所带的动电电位  $\xi$  值显著增大，因而水泥颗粒间的电性斥力大大增加，必须导致新拌混凝土的屈服应力 ( $\tau_0$ ) 值的明显减小，粘度 ( $\eta$ ) 下降。这样，就促使整个分散体系的稳定性提高，流动性得到改善。

水泥浆体从稀释变到凝聚状态之间，还存在着一个介于二者之间的中间状态，即所谓的触变状态。触变是胶体悬浮液中常见现象，是由于水泥净浆中的凝聚结构在剪切速率增大的情况下再度分散而引起的，具体表现为剪切速率增大时，阻力减小，粘度下降，即浆体静止不动时成凝聚状态，若一经搅动或摇动，已凝聚的浆体又重新获得流动性，如再次静止又重新凝聚，可反复多次。胶体化学中将固态胶质称为凝胶体，胶质悬浮液称为溶胶体，触变就是一种凝胶体向溶胶体的转化过程。

一般，在水泥浆体中适量掺入减水剂，均能促使新拌混凝土显示出较强的触变性。新拌混凝土中加入减水剂，减少用水量配制成与基准混凝土相同的坍落度时，其混合料的粘度会有所增大，放置短时间后，往往显示出絮凝状态，但由于水泥颗粒表面

对减水剂的吸附、溶剂化膜层的形成,以及 $\zeta$ 电位的提高等原因,若稍加振动(克服屈服剪切应力 $\tau_0$ )又会表现出较好的流动性。然而,不加减水剂的新拌混凝土其触变性就要弱得多。

### 3.3 减水剂对新拌混凝土的作用机理

混凝土减水剂是最常用和重要的外加剂。减水剂的主要成分是表面活性剂,它对新拌混凝土所起的作用也主要是表面活性作用。混凝土中掺入适量的减水剂,可以显著地改善其和易性,或引入一定数量稳定而独立的微气泡,或对混凝土的凝结硬化产生影响。前面所阐述的基本原理是减水剂、引气减水剂对新拌混凝土作用机理的重要基础。现就其作用机理简要阐述如下。

#### 3.3.1 塑化-减水作用

##### 一、吸附分散

水泥在加水搅拌后,会产生一些絮凝状结构,如图3-13所示。产生絮凝状结构的原因很多,可能是由于水泥矿物( $C_3A$ 、 $C_4AF$ 、 $C_3S$ 、 $C_2S$ 等)在水化过程中所带电荷不同,产生异性电荷相吸而引起的;也可能是由于水泥颗粒在溶液中的热运动,

在某些边棱角处互相碰撞,相互吸引而形成的;还可能是粒子间的范德华引力作用以及初期水解水化反应所引起的。在这些絮凝状结构中,包裹着不少拌和水,从而降低了新拌混凝土的和易性。施工中为了保持所需的和易性,就必须相应增加拌和水量,由于用水量的增

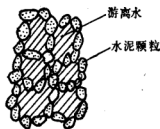


图 3-13 水泥絮凝状结构

加会使水泥面结构中形成过多的孔隙,从而严重影响硬化混凝土的物理力学性能。若能将这些多余的水分释放出来,混凝土的拌合用水量就可大大减少。在制备混凝土的过程中,掺入适量的减水剂就能很好地起到这样的作用。

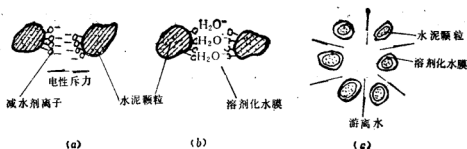


图 3-14 减水剂作用示意图

如图3-14所示，掺入减水剂后，减水剂的憎水基团定向吸附于水泥颗粒表面，而亲水基团指向水溶液，构成了单分子或多分子吸附膜。

由于表面活性剂的定向吸附，使水泥胶粒表面上带有相同符号的电荷，在电性斥力的作用下，不但能使水泥—水体系处于相对稳定的悬浮状态，而且促使水泥在加水初期所形成的絮凝状结构分散解体，从而将絮凝状凝聚体内的游离水释放出来，达到减水的目的。

## 二、湿润

水泥加水拌和后，其颗粒表面被水所湿润，而湿润的状况对新鲜混凝土的性质影响甚大。当这类扩散湿润自然进行时，可由吉布斯提出的方程计算出表面自由能减少的数量：

$$dG = \sigma_{cw} dS \quad (3-5)$$

式中  $dG$ ——表面自由能的变化量；

$\sigma_{cw}$ ——水泥—水界面上的界面张力；

$dS$ ——扩散湿润的面积变化量。

将(3-5)式积分得  $G = \sigma_{cw} S + c$ 。倘若整个体系中某一瞬时自由能为定值时，则  $\sigma_{cw}$  与  $S$  成反比，即如果界面张力  $\sigma_{cw}$  愈小，则表面积  $S$  就愈大。因此，若掺入使整个体系界面张力降低的表面活性剂（如普通减水剂或引气减水剂），不但能使水泥颗粒有效地分散，并由湿润作用，亦会增大水泥颗粒的水化面积，影响到水泥的水化速度。

另外，与湿润有关的是水分子向水泥颗粒内毛细管渗透的问题，若渗透作用愈强，则水泥颗粒接触水的机会愈多，水化作用可能愈快。水分子向颗粒内部毛细管渗透作用取决于毛细管压力，按拉普拉斯（Laplace）方程式计算

$$\Delta p = \frac{2\sigma \cos \theta}{R} \quad (3-6)$$

式中  $\Delta p$ ——毛细管内外压力差；

$\sigma$ ——表面张力（或界面张力）；

$\theta$ ——湿润角；

$R$ ——毛细管（孔隙）半径。

从(3-6)式中可知，当 $\theta < 90^\circ$ 时，随着 $\theta$ 角的减小，则 $\Delta p$ 为正值，溶液会渗入水泥颗粒内部。因此，加入减水剂在一定时间内，能增加水分子向毛细管中的渗透作用。当然这是简化了的分析，实际上渗透作用还取决于水泥颗粒的比表面积、溶液的浓度、粘度等一系列其他因素。

### 三、润滑

减水剂离解后的极性亲水基团定向吸附于水泥颗粒表面，很易和水分子以氢键形式缔合起来，如图3-15所示。这种氢键缔合作用的作用力远远大于该分子与水泥颗粒间的分子引力（范德华力）。当水泥颗粒表面吸附足够减水剂后，借助于 $R-SO_3^-$ 与水分子中氢键的缔合作用，再加上水分子间的氢键缔合，使水泥颗粒表面形成一层稳定的溶剂化水膜，这层“空间壁障”阻止了

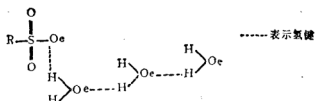


图 3-15 减水剂极性亲水基团以氢键的形式与水分子缔合的作用示意图



水泥颗粒间的直接接触，并在颗粒间起润滑作用。

另外，减水剂的掺入，一般伴随着引入一定量的微气泡（即使是非引气型的减水剂，也会引入少量微细气泡），这些气泡被减水剂定向吸附的分子膜所包围，

与水泥颗粒上的吸附所带的电荷符号相同，因而，气泡与气泡，气泡与水泥颗粒间也因具有电性斥力而使水泥颗粒分散，从而增加了水泥颗粒间的滑动能力（如滚珠轴承作用），如图3-16所示。这种作用对掺加引气型减水剂的新拌混凝土更为明显。

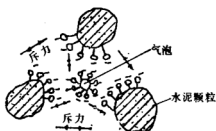


图 3-16 极性微气泡所起润滑作用示意图

由于减水剂所起的吸附分散、湿润和润滑作用，所以只要使用较少量的水就可较容易地将混凝土拌和均匀，使新拌混凝土的和易性得到显著改善，这就是在混凝土中掺加适量减水剂后，可取得明显减水、塑化效能的基本原理。

### 3.3.2 调凝作用

工程中对新拌混凝土有一定的初、终凝时间要求。影响初、凝时间的因素有水泥的矿物组成、水灰比、温度以及减水剂的品种和掺量等。

减水剂的调凝作用在于它能在水泥凝胶体系中解离出带电的离子，并吸附在水泥胶粒表面使其 $\zeta$ 电位增加，体系的稳定时间就较长。同时，这层阴离子吸附膜及由于氢键缔合作用所产生的水膜，往往会阻碍水泥颗粒与水之间的接触，因而能起缓凝作用。这种延缓凝结的作用在使用普通减水剂并且不减少拌和用水量的情况下尤为显著。

如使用木质素磺酸钙及糖蜜类减水剂，由于能起抑制水泥矿物中 $C_3A$ 等水化速度的作用，所以缓凝作用较为明显。

## 第四章 混凝土减水剂

减水剂又称为分散剂或塑化剂，由于使用它时可使新拌混凝土的用水量明显减少，因此而得名。

混凝土中掺入适量的减水剂，可在保持新拌混凝土和易性相同的情况下，显著地降低水灰比。倘若基准混凝土的水灰比为0.5，每 $\text{m}^3$ 混凝土中的水泥用量为360kg，掺入高效减水剂后，达相同坍落度的条件下减水率为20%，则水灰比可降至0.40（即每 $\text{m}^3$ 混凝土中的用水量可减少36kg）。由于减水，将对混凝土的强度、抗冻、抗渗等一系列物理力学性能产生良好的影响。

掺减水剂后，新拌混凝土的减水率一般为6~10%，若掺加具有较强分散能力的减水剂时，其减水率可达12~25%，为区别于普通减水剂，特地将减水能力较强、引气量低的减水剂称为高效减水剂或超塑化剂（也称流化剂）。

某些引气剂也有一定的减水效果，但使用引气剂的主要目的并不是为了增加和易性，而是改善混凝土的其它一些性能。一般具有一定引气作用的减水剂称为引气减水剂。从目前实用情况看，引气剂在混凝土中的掺量比较小，往往在万分之零点几到万分之几的剂量范围内。而减水剂使用量比较大，一般在千分之几到百分之几的范围内。

减水剂的种类很多，可按化学组分来分类，或按其对混凝土凝结时间的影响来分类，也可按是否引入气泡来分类。但一般在减水的同时，往往又伴随有引气、缓凝或早强等作用，因此，国外又将减水剂分为标准型、引气型、缓凝型和早强型等。

常用的减水剂按其化学成分可分为：木质素磺酸盐及其衍生物（简称木钙、木钠、木镁等）；多环芳基聚合磺酸盐及其衍生物

物；羟基羧酸盐及其衍生物；多羟基碳水化合物及其衍生物；水溶性密胺甲醛树脂磺酸盐及其衍生物等。此外，还有其他一些表面活性剂可作为减水剂或引气减水剂使用。

## 4.1 减水剂对新拌混凝土性能的影响

### 4.1.1 对混凝土和易性的影响

混凝土的和易性是代表新拌混凝土诸多性质（如稠度、可塑性、流动性、致密性、材料离析情况等）的总称。一般所说的和易性，主要是指新拌混凝土在施工中，即在搅拌、运输、浇灌等过程中能保持均匀、密实而不发生分层离析现象的性能（也称工作性）。

影响新拌混凝土和易性的因素很多，主要是水泥、集料、用水量、外加剂的性质及其用量，以及温度等因素。当其他条件相同时，则和易性与减水剂的种类和掺加量有一定的关系。适量的减水剂掺入到混凝土中，由于第三章中所阐述的物理化学作用，一般能观察到和易性的改善，测得坍落度值的增大。掺加高效减水剂对新拌混凝土和易性的改善更为显著。图4-1和4-2分别表示木钙减水剂（简称M剂）和高效减水剂掺量对新拌混凝土坍落度的影响。由图可以看出，坍落度随减水剂掺量的增加而增大，掺量为水泥用量0.5%以内时，其坍落度的增大幅度较大，若超过0.5%，其坍落度增加的幅度明显下降。但必须指出，虽然木钙减水剂与高效减水剂在同掺量的条件下，其坍落度数值的差别不太显著，但是木钙减水剂的常用掺量为0.25%，超掺量会显示出强烈延缓凝结和硬化的作用，而高效减水剂的常用掺量为0.50~0.75%。在常用掺量下，当配合比和用水量相同时，掺木钙者坍落度一般可增大2倍以上，而掺高效减水剂者可增大3倍以上。

新拌混凝土的和易性通常通过坍落度值测定来衡量。由于掺有减水剂的新拌混凝土具有触变性好的特点，当采用机械振动混凝土时，就显示出良好的塑性。因此，对掺有减水剂的混凝土，

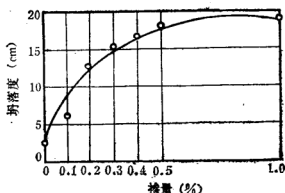


图 4-1 木钙减水剂掺量对混凝土坍落度的影响  
(相同配比, 相同用水量)

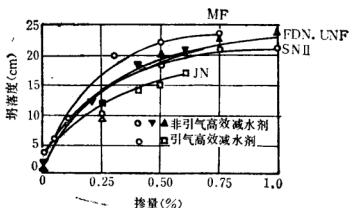


图 4-2 高效减水剂掺量对混凝土坍落度的影响  
(相同配比, 相同用水量)

其和易性的检测, 与其用坍落度试验方法还不如用工作度的测定方法更切合实际。况且, 对于掺有高效减水剂制备高强混凝土时, 由于石灰比很小, 一般难以测得坍落度值, 故采用 Vee-Bee (VB) 试验或振动密实所需的时间 (工作度以秒计) 来表示和易性。若工作度愈大, 则和易性愈差。

混凝土拌制后到浇灌, 需要有一段运输、等候停放时间, 则往往使混凝土和易性变差 (即坍落度损失), 造成施工困难。实验证明掺用减水剂能改善混凝土的初始和易性, 但往往其坍落度损失要比不掺减水剂的基准混凝土要大一些, 如表4-1 所列。坍

停放时间对混凝土坍落度的影响

表 4-1

减水剂及掺量 (%)	温度 (°C)	坍 落 度 (cm)					试验单位
		0min	15min	20min	30min	60min	
0	17	16.1		15.1		9.3	上海建研所
木钙0.25	17	17.2		15.2		10.9	
普蜀里0.25	17	16.2		14.4		8.1	
0	16	20.4	18.7		18.2	17.1	上海建研所
SN-II 0.5	16	20.2	18.2		17.9	12.4	
MT(日本)0.5	16	22.0	21.1		21.1	15.7	

落度损失值与减水剂品种和初始坍落度大小等因素有关。掺减水剂的混凝土其坍落度损失较大的原因，可大致归纳如下：

其一，水泥中某些矿物吸附减水剂的能力有强弱。水泥中主要矿物吸附减水剂能力的顺序为 $C_3A > C_4AF > C_3S > C_2S$ ，一加水搅拌（指减水剂先掺法），就促使较多的分散剂涌聚到水泥颗粒表面，使整个液相中减水剂的浓度明显下降，当浇灌成型时，对水泥起分散作用的减水剂量渐显不足，因而坍落度值将随时间而逐渐减小。有资料记载，减水剂与水泥，砂、石一起投入搅拌时，水泥颗粒中 $C_3A$ 、 $C_4AF$ 、 $C_3S$ 、 $C_2S$ 等矿物组分对减水剂进行选择性的吸附。在减水剂浓度为0.4%无石膏存在时， $C_3A$ 的吸附量为150mg/g， $C_4AF$ 为280mg/g， $C_3S$ 为2.2mg/g， $C_2S$ 为1.9mg/g；与石膏共存时， $C_3A$ 的吸附量为15mg/g， $C_4AF$ 为40mg/g。由于水泥水化刚开始时，有较多的减水剂被吸附于 $C_3A$ 和 $C_4AF$ 表面，也有一部分填充于骨料缝隙。这样，当占水泥75%左右的 $C_3S$ 和 $C_2S$ 矿物组分水化时，就显示出所需减水剂浓度严重不足。随着水泥水化时间的延续，水泥胶粒表面的动电电位值减小，因而混凝土的和易性变差，坍落度值下降。

其二，气泡外溢及水分蒸发。减水剂掺入混凝土中，即使是非引气型减水剂也总有一定的气泡引入，由于气泡在运输、停放

过程中可能不断外溢消散，并伴随着水分蒸发，因而混凝土坍落度值较明显下降。由于掺入高效能减水剂的混凝土在与基准混凝土相同和易性的条件下用水量更少，但水分蒸发量却相近，因此其坍落度损失尤为显著。

其三，掺加减水剂（尤其是高效减水剂）后，由于分散、湿润等作用，使水泥的初期水化速度有所加快，水化产物增多，固体量增加，因而整个体系的粘度增加，致使坍落度值下降较快，在高温条件下更甚。

人们从实践中早已观察到坍落度随时间而下降这一客观规律，以往为了保持施工操作所需的和易性，往往采用在现场洒水（所谓加水重塑），这样虽然坍落度是恢复了，但混凝土的强度及其他性质将明显下降，裂缝增多、增大，故在理论上是不能允许的。采用混凝土减水剂的后掺工艺、分批添加减水剂（补偿混凝土坍落度损失）或减水剂与缓凝剂复合使用都可以有效地控制混凝土的坍落度损失（后掺工艺及坍落度损失控制的其他措施，将在减水剂应用技术章节中再详细阐述）。

#### 4.1.2 对混凝土减水率的影响

当掺入减水剂后并不改变水泥用量，也不增加新拌混凝土和易性（或工作性）的情况下，则可明显地减少拌和用水量，从而达到提高混凝土强度的目的。此时所减少的单位水量与基准混凝土单位用水量之比，即为减水率。为了统一，特规定“基准混凝土”作为衡量和比较的标准。但这个数值并不表示在任何配比条件下，都可以减少那么多的水。倘若条件改变时，则减水情况就会有所变化。为此，在实际使用时，应通过试验确定实际减水率，然后再调整配比，不要直接套用标准所测的数值。

图4-3和4-4所示，木钙减水剂掺量和高效减水剂掺量与减水率的关系。

木钙减水剂协作组进行了不同水泥品种掺木钙减水剂后，减水率的影响试验。试验时水灰比采用0.49~0.67。试验结果如图4-5所示。可以看出，水泥品种不同，掺木钙后减水率有较大波

动（波动范围为6~16%）。其中以粉煤灰硅酸盐水泥的减水率最低。

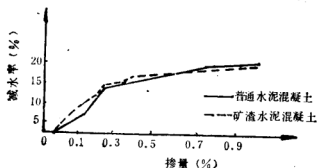


图 4-3 木钙减水剂掺量与减水率的关系

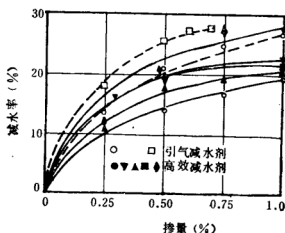


图 4-4 高效减水剂掺量与减水率的关系

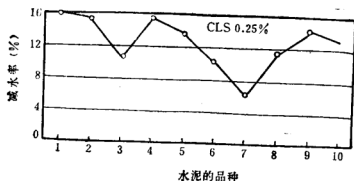


图 4-5 固定木钙掺量与不同水泥品种减水率的关系

1、2、3、4—普通硅酸盐水泥；5、6—矿渣硅酸盐水泥；7—粉煤灰硅酸盐水泥；8—火山灰硅酸盐水泥；9—矿渣大坝硅酸盐水泥；10—纯熟料大坝硅酸盐水泥

掺减水剂混凝土的减水率除了与水泥品种有关外，还与水灰比和水泥用量有关，例如掺木钙混凝土的减水率随混凝土的水灰比增大（水泥用量减少）而降低，反之则增大。当水泥用量超过某一限值，再继续增加，则减水率不再增大。试验结果如图4-6所示。

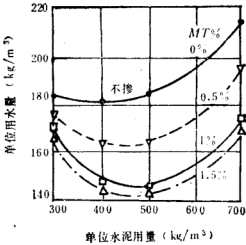


图 4-6 减水剂、水泥与水三者的相互关系

（坍落度：15~20cm，但 $c = 300 \text{ kg/m}^3$ 时，坍落度为7~10cm。）

综上所述，减水剂的减水功能与水泥品种、水灰比、水泥用量等因素有关。因此，为充分利用减水剂的功能，应合理选择水泥品种和混凝土配比。

#### 4.1.3 对混凝土泌水性的影响

泌水有可能使刚浇灌好的混凝土分层离析，产生过多的缺陷，导致影响混凝土的强度和耐久性等一系列物理力学性能的恶化。混凝土的泌水性除受水泥的化学成分影响外，也与水泥的细度、单位用水量、集料的粒度和级配、温度等因素有关。一般，若所用水泥的细度愈大，集料中所含0.15mm以下的细颗粒愈多，以及掺入混合材愈多，则都将会使泌水量明显减少。混凝土中掺用减水剂，尤其是掺用引气减水剂，在相同和易性的条件下，可显著地降低泌水量。

根据木钙减水剂协作组所作的试验结果，在相同水泥用量，



相同和易性的条件下，掺水泥重量0.25%的木钙减水剂，其泌水率要比不掺木钙减水剂者减少30%，如图4-7所示。产生泌水率显著降低的原因是由于掺木钙减水剂混凝土含气量增大的缘故。

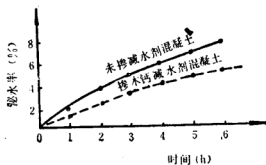


图 4-7 木钙减水剂对泌水的影响

克雷杰格 (Kreijger) 在研究了阴离子减水剂对水泥浆体泌水速度的影响后，针对水灰比为0.5的水泥浆，提出以下泌水速度公式。

对阴离子系减水剂：

$$\frac{Q_s}{Q} = \frac{H_s}{H} = 1 - 10x \quad (4-1)$$

对阴离子系引气减水剂：

$$\frac{Q_s}{Q} = \frac{H_s}{H} = 1 - 4.0x \quad (4-2)$$

式中 $Q$ 和 $Q_s$ 分别为不掺外加剂和掺外加剂水泥浆的泌水速度； $H$ 和 $H_s$ 分别表示上述两种水泥浆的泌水量； $x$ 为含气量(%)。

公式(4-1)和(4-2)表明外加剂对泌水所产生的影响。但鲍埃尔通过理论计算所得公式如下：

$$\frac{Q_s}{Q} = 1 - 2.45x \quad (4-3)$$

公式(4-3)没有考虑外加剂的物理化学影响和外加剂本身的区别。多数减水剂能减少混凝土的泌水量和泌水速率，其根本原因是由于水泥-水悬浮体系的稳定性提高，因而颗粒沉降速度减慢。但也有一些减水剂会增大混凝土的泌水量，例如羟基羧酸盐

及其盐类。

#### 4.1.4 对水泥水化热的影响

水泥水化热对于大坝混凝土、大体积基础混凝土工程是一项非常重要的技术指标。掺入减水剂后，28d内水泥的总发热量与不掺者大致相同，但大多数情况下，减水剂能推迟水化热峰值出现的时间和降低峰值的大小。合理掺入减水剂影响水化热的原因是：减水剂吸附在水泥颗粒表面，起抑制延缓水泥水化作用；在相同强度、同样和易性以及耐久性的条件下，混凝土中可减少水泥用量。前者使水泥的早期水化速率减慢，因而使水化热延缓产生，后者可降低总水化热量。上述两者均有利于克服大体积混凝土由于温度应力所产生的裂缝。

研究减水剂对水泥矿物组成 $C_3A$ 和 $C_3S$ 的水化影响时发现，使用木质素磺酸盐减水剂时， $C_3A$ 和 $C_3S$ 的放热过程显著推迟。若在普通硅酸盐水泥及矿渣硅酸盐水泥中掺入0.25%的木质素磺酸钙，其初期的水化热一般低于未掺者，放热峰出现的时间分别推迟3h及8h，并且其峰值均低于未掺者，如图4-8和4-9所示。

减水剂对水泥水化热的影响规律，可以说明掺减水剂混凝土凝结时间延缓的原因。

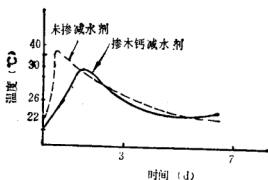


图 4-8 普通硅酸盐水泥水化放热曲线

#### 4.1.5 对混凝土凝结时间的影响

混凝土凝结时间是施工中一项重要的技术参数，尤其对大体积混凝土和升板滑模混凝土的施工更为重要。

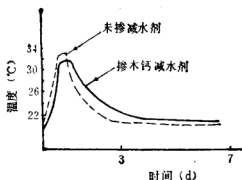


图 4-9 矿渣硅酸盐水泥水化放热曲线

混凝土的凝结时间随着所采用的水泥品种及矿物组成、水灰比、气候条件以及外加剂的种类及掺量等情况而变化。采用缓凝剂可适当延缓混凝土的凝结时间，便于解决施工过程中所出现的问题。

我国标准中按美国材料学会(ASTM C403)提出的贯入阻力试验来确定混凝土的凝结速度或时间的。若贯入阻力达  $3.5\text{MPa}$  和  $28\text{MPa}$  分别表示混凝土的初凝和终凝(达终凝时的贯入阻力  $28\text{MPa}$  相当于立方体试块强度为  $0.8\sim 1.0\text{MPa}$ )。若在混凝土中掺入  $0.25\%$  具有一定缓凝作用的木钙减水剂，在坍落度相同的情况下，初、终凝时间均比基准混凝土的推迟。对于普通硅酸盐水泥混凝土，其初、终凝时间分别延缓  $1\sim 2\text{h}$  和  $2\text{h}$  左右，而对于矿渣硅酸盐水泥混凝土，其初、终凝时间将分别延缓  $2\sim 4\text{h}$  和  $2\sim 3\text{h}$ ，如图4-10所示。

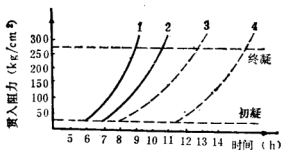


图 4-10 木钙减水剂对混凝土凝结时间的影响

1—普通硅酸盐水泥混凝土；2—掺木钙的硅酸盐水泥混凝土；3—矿渣硅酸盐水泥混凝土；4—掺木钙的矿渣水泥混凝土

不同的木钙减水剂掺量对混凝土凝结时间的影响试验结果见图4-11。

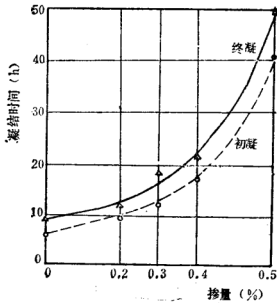


图 4-11 木钙掺量对混凝土凝结时间的影响(矿渣大坝水泥, 同水泥用量, 同坍落度)

缓凝减水剂(糖蜜)和高效能减水剂(UNF-2、FDN、SN-II等)对混凝土凝结时间的影响试验结果见表4-2和4-3。

缓凝减水剂糖蜜对混凝土凝结时间的影响

(矿渣水泥 水泥: 砂: 石  $\frac{W}{C} = 0.735$ )  
1 : 1.88 : 4.12

表 4-2

糖蜜掺量 (%)	坍落度 (cm)	凝 结 时 间 (h:m)		备 注
		初 凝	终 凝	
0	4	6:00	10:75	贯入阻力MPa
0.1	8	7:00	12:00	初凝为3.5
0.2	7	7:00	12:00	终凝为28.0
0.3	9	9:00	13:25	试验温度23°C

萘系高效能减水剂对混凝土凝结时间的影响  
(同水泥用量, 同坍落度条件下)

表 4-3

减水剂名称及掺量 (%)		水灰比 (W/C)	坍落度 (cm)	凝结时间(h:m)		备 注
				初 凝	终 凝	
FDN	0	0.43	8~12	8~9	11~12	硅酸盐水泥引自铁 道 科 学 研 究 院
	0.5	0.36	8~12	9~10	12~13	
UNF	0	0.612	3.8	5:55	9:20	普通水泥引自天津 市 建 研 所
	0.5	0.593	5.0	6:30	9:15	
	1.0	0.576	4.5	5:55	8:40	
SN-II	0	0.70	8.5	6:15	8:30	普通水泥引自上海 市 建 研 所
	1	0.54	9.0	6:30	8:30	

上述数据可以看出, 在常用掺量下木钙和糖蜜减水剂延缓混凝土的凝结时间, 属于缓凝减水剂, FDN、UNF-2 和 SN-II 高效能减水剂对混凝土凝结时间的影响不大。若上述减水剂超掺量使用时(推荐掺量的一倍或一倍以上时), 木钙将会使混凝土严重缓凝, 甚至发生不凝; 而萘系减水剂超掺量时, 也会产生缓凝, 早期强度降低。

温度对掺减水剂混凝土凝结时间的影响规律与普通混凝土相类似, 随着温度的提高, 水泥的水化反应速度加快, 其凝结和硬化过程也相应缩短。表4-4所列在不同温度条件下, 掺与不掺木钙减水剂混凝土的凝结时间情况。

不同温度下混凝土凝结时间情况

表 4-4

水泥品种 及 标 号	木钙 掺量 (%)	水泥用量 (kg/m <sup>3</sup> )	凝 结 时 间 (h:m)							
			20°C		25°C		30°C		35°C	
			初凝	终凝	初凝	终凝	初凝	终凝	初凝	终凝
425号矿 渣大坝水 泥	0	222	7:55	14:00	6:02	10:55	5:30	9:20	5:06	7:55
	0.25	195	8:52	16:00	6:31	12:46	6:16	11:37	3:36	9:46

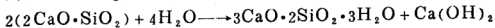
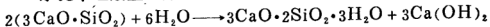
注: 混凝土标号15.0MPa, W/C=0.55, 坍落度5~7cm。

温度对掺高效能减水剂混凝土凝结时间的影响与掺木钙减水剂者大致相同，环境温度高凝结时间提前，反之延缓。

根据减水剂对水泥凝结速度的影响，也可以作为调凝剂使用。例如，可以将木钙作为混凝土减水剂，又作为缓凝剂使用。根据不同的施工季节，选定不同的木钙掺量以满足施工的需要。

#### 4.1.6 对水泥水化过程中pH值的影响

水泥中硅酸盐组分的水化反应可用如下反应式概略表示：



从上述反应式中可知，测定溶液中pH值的变化，可显示出反应速度的变化。在水化反应的最初阶段，掺入减水剂的水泥浆体的pH值比纯水泥浆体者高。这可以说明掺入减水剂后，硅酸盐（主要是硅酸三钙）组分的反应速度有所加快，其反应产物氢氧化钙量比纯水泥者为多。经数小时以后，纯水泥浆中的pH值将变得比掺加减水剂者为高，如图4-12所示。这说明掺减水剂后，水泥的早期及中、后期水化反应速度有所减慢。上述结果，与减水剂对水泥水化进程影响的其他测试结果基本吻合。

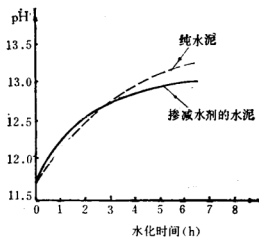


图 4-12 水泥水化时间与pH值之间的关系

#### 4.1.7 对混凝土含气量的影响

绝大部分减水剂掺入混凝土中，会使混凝土的含气量有所增加。混凝土内部引入微细的极性气泡可改善和易性，降低泌水，提高抗冻融性，同时有可能降低强度。含气量通常随减水剂掺量的增大而增加。木钙减水剂、引气和非引气的高效能减水剂掺量与混凝土含气量的试验结果见图4-13和4-14。

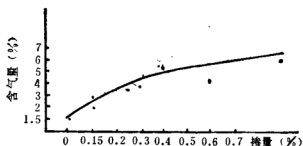


图 4-13 木钙掺量与含气量的关系（摘自M型混凝土减水剂协作组试验资料）

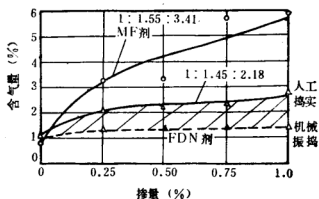


图 4-14 MF, FDN掺量与含气量的关系MF—建材院试验资料，FDN—铁道科学研究院试验资料

从图4-13和图4-14可以看出，木钙减水剂在常用掺量0.2~0.3%时，其混凝土的含气量为3~4%（比基准混凝土高2%左右）；引气减水剂MF在常用掺量0.5~0.75%时，含气量为4~5%；非引气减水剂FDN在常用掺量0.5~0.75%时，含气量一般不到2.0%（人工捣实情况下，比基准混凝土高1.2%左右，在

机械振捣情况下，只增加0.5%左右）。影响混凝土含气量的因素很多，如水泥品种、细骨料的颗粒级配及用量、水灰比、拌和温度、成型方法等。在掺用引气减水剂时，应充分注意含气量的变化，因为含气量若超过推荐值时，不仅抗冻融耐久性不再提高，而且会使混凝土强度显著降低（通常每增加1%含气量，其强度将下降4~5%）。尤其在配制高强混凝土时，含气量更要严格控制在给定的限值范围内。

## 4.2 减水剂对硬化混凝土

### 物理力学性能的影响

混凝土中掺入减水剂后，若适当减少拌和用水量，则大都起到提高强度和改善耐久性等物理力学性能的作用。混凝土的物理力学性能，主要包括抗压强度、轴心抗压强度、抗拉强度、弹性模量、极限拉伸应变、泊桑比、收缩、徐变和疲劳强度等。混凝土的耐久性能，主要包括抗渗、抗冻融、抗钢筋锈蚀、抗化学腐蚀、碳化等。

#### 4.2.1 对水泥石结构的影响

任何材料的性能与组织结构之间，都存在着密切的依存关系，混凝土材料也不例外。因此，在研究混凝土材料的性能时，必须将其内部组织联系起来才能认识其内在原因和变化规律，以求达到改善性能的目的。

普通混凝土的宏观组织呈堆聚状，它是由各种形状和大小的



图 4-15 普通混凝土的宏观堆聚结构

集料颗粒和水泥石所组成，如图4-15所示。起胶结作用的物质是水泥浆凝结硬化而成的水泥石。我们可以把普通混凝土看作是水泥石与粗细集料所组成的复合材料。它的力学性能主要取决于水泥石的性能、粗细集料的性能、水泥石与集



料之间的粘结能力和它们之间的相对体积含量。

在普通混凝土中，水泥石的含量虽约占总体积的四分之一，但在一般情况下，水泥石对混凝土的影响却是主要的。因此，在研究混凝土性能时，不仅要研究它与宏观堆聚结构的关系，还必须研究水泥石本身的性能与其内部组织结构的关系。水泥石的微观结构往往对混凝土的许多物理力学性质和耐久性能起着重要的影响。

水泥在水化过程中，最初形成的是发育不够完善的微晶凝聚体（水化硅酸钙凝胶）以及氢氧化钙和钙矾石等晶体，随着水化的进展，在水泥颗粒表面出现纤维状的结晶并呈辐射状向外伸展。进一步水化使这些纤维状结晶互相搭接形成连续的空间网络结构。再进一步水化，使存在的孔隙逐渐致密而具有一定的强度并继续发展其强度。从扫描电子显微镜连续照相中，可以较清楚地观察到水泥浆体水化过程的情况。

若在水泥浆中掺入适量减水剂，可使水泥浆早期的水化产物生长速度有所延缓。这种延缓作用将促使其水化产物（晶体）生长更加充分、完整（优生），因而硬化水泥石的网络结构更加致密，进而使内部孔隙减少。这对于水泥石中、后期强度的增长是很有利的。通过研究证明水泥石内部空隙体积是对强度起重要作用的因素，但不是唯一因素。在很多情况下，水泥石内部孔的级配表现出更为重要的影响，而孔形与孔的排列方向在不同作用方向的荷载作用下，也会使混凝土表面表现出不同的承载能力。因此，孔径在水泥石及混凝土强度和其他性能中的作用，可大致归纳为：当孔隙率相同时，平均孔径小的强度高；某种尺度以下（ $<250\text{Å}$ ）的孔对混凝土强度无影响；各种尺度的孔对强度降低的影响不同；各种尺度的孔均能降低容重；对于其他性能（如抗渗、抗冻融等）的影响也存在一定的规律。

混凝土中掺加减水剂不但能使混凝土的用水量有较大幅度降低，而且使水泥石的孔结构得以改善。由表4-5可见，掺加减水剂的水泥石，凝胶孔增加，孔径分布状况更为有利于其强度的

提高。减水剂对水泥砂浆孔分布的影响，如图 4-16 所示。

减水剂对水泥砂浆孔分布的影响 表 4-5

试 样	水 灰 比 (W/C)	总 孔 隙 (cm <sup>3</sup> /g)	最可几孔径 (Å)	<250 Å 孔径 (%)	龄期28d 抗 压 强 度 (MPa)
未掺减水剂的 水 泥 砂 浆	0.34	0.0637	250	26.66	67
掺0.5%MT(日 本)减水剂的水 泥 砂 浆	0.26	0.0502	150	68.60	79.8

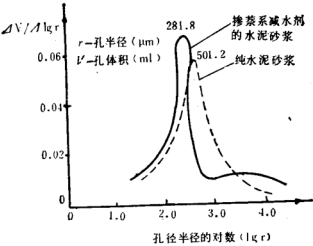


图 4-16 减水剂对水泥砂浆孔分布的影响

另外，混凝土中掺减水剂即使不减少用水量，由于减水剂的分散作用和抑制结晶作用，虽然总孔隙体积变化不大，但能使毛细孔径变小，对混凝土的强度和其他性能还是有利的。

#### 4.2.2 对抗压强度的影响

抗压强度是混凝土最重要的力学性质之一，这是因为任何混凝土结构物主要都是用以承受荷载或抵抗各种作用力。在一定条件下，工程上要求混凝土的其他性质往往与混凝土的强度之间存在着密切的联系。

长期以来研究混凝土强度理论的基本出发点，都是把水泥石

的抗压强度性能作为主要影响因素加于考虑，并建立了一系列说明水泥石孔隙率或密实度与强度之间的关系式。鲍罗米公式就是依据水灰比或灰水比计算混凝土强度的经验公式（第2章中已叙述过）。鲍罗米公式在混凝土配合比设计中起着一定的指导作用。另外，如鲍威尔斯按胶孔比计算混凝土强度的公式以及惠叔的水泥石抗压强度的经验公式 $[R = 3100(1 - V)^{2.7}]$ ， $V$ 为水泥石的孔隙率]等都具有同样的基本概念，决定混凝土强度的重要因素是孔隙率，而水泥石的孔隙率主要与水泥浆的水灰比和水泥的水化程度有关。由于减水剂的掺入，可使混凝土中水灰比有较大幅度的下降，因而水泥石内部孔隙体积明显减少，水泥石更为致密，混凝土的抗压强度显著提高。一般混凝土抗压强度的增长率与减水剂的减水能力有着密切关系。掺加低引气性的减水剂，若减水率愈大，则抗压强度愈高。另外，混凝土强度得到提高的原因，是由于减水剂的分散作用使混凝土中水泥的有效利用率得到提高。

日本文献中记载着经大量试验对掺加水泥用量0~1%高效能减水剂(MT)的高强混凝土，建立起水灰比与强度之间的经验公式：

用硅酸盐水泥：

$$R_{28} = 258 \frac{C}{W} - 57 \quad (4-4)$$

用早强硅酸盐水泥：

$$R_{28} = 246 \frac{C}{W} + 29 \quad (4-5)$$

而冈田—西林的经验公式，显示了掺减水剂后混凝土的强度和减水率、含气量之间总的关系。这个公式是以假定引入1%的含气量，混凝土的强度将下降5%，而且混凝土的强度又与减少用水量后、水灰比降低的百分数成正比地增大为基础提出来的。冈田—西林公式表示如下：

$$R = R_0 \left( 1 - 0.05 \cdot \Delta A + \alpha \cdot \Delta \frac{W}{C} \right) \quad (4-6)$$

式中  $R$ ——掺减水剂混凝土的强度；

$R_0$ ——基准混凝土的强度；

$\Delta A$ ——混凝土中增加的含气量（掺减水剂混凝土的含气量与基准混凝土含气量之差）；

$\Delta \frac{W}{C}$ ——水灰比的降低值；

$\alpha$ ——减水能力系数（水灰比每减少 1%，其强度的增长值，随减水剂品种、掺量、龄期等因素而变化，一般为 2~3）。

从实验结果来看，若  $W/C$  降低得多，减水能力系数  $\alpha$  愈大，引气量增加得愈少，则混凝土的强度就提高得愈多。在不同龄期，若  $\alpha \cdot \Delta \frac{W}{C}$  与  $0.05 \Delta A$  之差为正值时，则一般会出现比基准混凝土强度高的结果。

图 4-17 所示木钙减水剂掺量与混凝土抗压强度之间的关系。由图 4-17 可以看出，在标准养护条件下，木钙减水剂的适宜掺量为 0.25% 左右，若掺量超过 0.3% 时，各龄期混凝土强度明显降低。

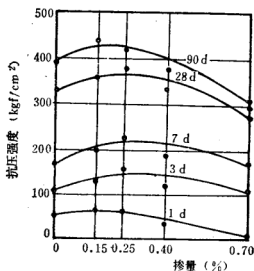


图 4-17 木钙减水剂掺量对抗压强度的影响

（标养条件，采用普通硅酸盐水泥，配比为 1:2.06:3.80，同水泥用量，同坍落度下对比试验结果）

相同水泥用量和坍落度也相同的条件下,高效能减水剂FDN的掺量与混凝土抗压强度的关系,如图4-18所示。由图4-18可以看出,FDN减水剂在标准养护条件下,其适宜掺量为0.75%左右。但在蒸养条件下使用高效能减水剂的适宜掺量为0.3%左右。

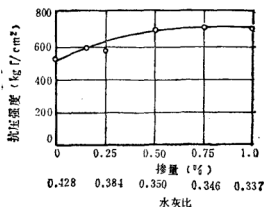


图 4-18 FDN减水剂掺量对抗压强度的影响

在标准养护条件下,掺用木钙减水剂的混凝土其28d龄期的抗压强度一般要比不掺者提高10~20%。掺用高效能减水剂的可提高15~40%。

掺用减水剂混凝土的轴心(棱柱体)抗压强度与立方体抗压强度的影响规律相似。根据铁道科学研究所的试验结果,掺用减水剂混凝土的轴心抗压与立方体抗压之比值,可采用现行混凝土设计规范的定值。

#### 4.2.3 对抗拉强度的影响

抗拉强度试验包括轴拉直接试验法和劈裂抗拉间接试验法两种。掺与不掺减水剂混凝土的抗拉与抗压的比值没有多大差异,但掺用高效能减水剂混凝土的抗压与抗拉强度的比值普遍低于规范值。50MPa以上的高强混凝土,其实测的抗拉与抗压的比值有变小的趋势。因此,使用高强混凝土时,对于抗拉强度与抗压强度之比要低于中、低强度混凝土的问题,应予以重视。

#### 4.2.4 对弹性模量的影响

在相同强度和坍落度的情况下,由于减少了用水量和水泥用

量，故掺减水剂混凝土的骨灰比要大于不掺减水剂的混凝土，因此，弹性模量会有所提高。但对于低水灰比的高强混凝土，其弹性模量提高的比例要低得多。

骨料品质是决定混凝土弹性模量的主要因素。试验证明粗骨料的品种对混凝土抗压强度影响不大，而对弹性模量的影响却很大。石灰岩碎石混凝土的弹性模量比花岗岩碎石混凝土要高35%左右。因此，要配制高弹性模量的混凝土，应当选用具有高弹性模量、质地致密的粗骨料和掺用减水剂提高骨灰比。

从实测结果可以得出：30MPa级混凝土的弹性模量 $E$ 一般为 $3.0 \times 10^4$ MPa；60MPa级混凝土的弹性模量 $E$ 为 $4.0 \times 10^4$ MPa；90MPa级混凝土（石灰岩骨料）的 $E$ 为 $4.5 \times 10^4$ MPa。而花岗岩碎石混凝土的弹性模量 $E$ 要低得多。

#### 4.2.5 对极限拉伸应变及泊桑比的影响

混凝土极限拉伸应变是水工大坝混凝土的重要指标之一。混凝土坝体设计中，要求混凝土具有高极限拉伸应变，以提高混凝土的抗裂性。根据00619部队的试验结果（在木钙掺量为0.15~0.25%、同水灰比、同坍落度、降低水泥用量10%的条件下），其混凝土的极限拉伸应变为 $(0.55 \sim 0.60) \times 10^{-4}$ ，比不掺木钙的略有增大。根据三三〇工程局的试验结果（掺引气剂、木钙、糖蜜）：掺引气剂混凝土的极限拉伸应变值比不掺的有所增大；掺木钙或糖蜜混凝土的极限拉伸应变值比基本相似。

混凝土试件在受压或受拉时，试件的纵向与横向的应变，随着应力增大而加大。其横向应变（ $\epsilon_{\text{横}}$ ）与纵向应变（ $\epsilon_{\text{纵}}$ ）之比的绝对值称为泊桑比（ $\nu$ ）：

$$\text{泊桑比 } \nu = \left| \frac{\epsilon_{\text{横}}}{\epsilon_{\text{纵}}} \right|$$

混凝土的泊桑比大致为 $1/6 \sim 1/5$ 。混凝土是一种弹-塑-粘性材料。泊桑比随应力大小而有所变化。在压应力小于棱柱体极限抗压强度为0.5~0.6倍时，应力与应变基本上呈线性关系。表4-6为掺高效能减水剂FDN和SM高强混凝土在 $0.4R_c$ 时的泊

桑比。

从表 4-6 可以看出一点, 掺高效能减水剂的高强混凝土, 其泊桑比值比不掺减水剂的中、低标号混凝土要稍大一些。

掺高效能减水剂FDN和SM高强混凝土在 $0.4R_c$ 时的泊桑比

表 4-6

混凝土配合比	减水剂	水灰比	坍落度 (cm)	龄 期 (d)	抗压强度 $R_c$ (MPa)	泊 桑 比 ( $0.4R_c$ )
1:1.45:2.18 (石灰岩碎石)	FDN	0.33	15	28	639	0.22
				360	773	0.21
1:0.972:2.27 (花岗岩碎石)	SM	0.23	10	28	1038	0.23

#### 4.2.6 对收缩及徐变的影响

混凝土在干空气中因失水引起收缩, 但干缩的体积并不等于失水的体积。混凝土在干燥过程中, 首先发生气孔水和毛细孔水的蒸发。气孔水的蒸发并不引起混凝土的收缩。毛细孔水的蒸发, 使毛细孔内水面后退, 弯月面的曲率变大, 在表面张力的作用下, 水的内部压力比外部压力小, 由于压力差的存在, 随着空气湿度的降低, 毛细孔中的负压逐渐增大, 产生收缩力, 使混凝土收缩。

当毛细孔中的水蒸发完后, 和继续干燥, 则凝胶体的吸附水也发生部分蒸发。失去水膜的凝胶体颗粒, 由于分子引力的作用, 使粒子间的距离变小, 甚至发生新的化学结合而收缩, 即所谓的凝缩。

由上所说, 混凝土的收缩实际上包括水分蒸发产生的干缩和水泥水化自身产生的凝缩。由于干缩值远远大于凝缩值, 通常把上述两种体积变化不分别列出, 常用收缩来代表。

影响混凝土收缩的主要因素是: 混凝土的用水量、集灰比, 其次是含气量等, 掺加减水剂的混凝土对收缩的影响可归纳为三种情况:

第一：在配合比和用水量不变的条件下，改善混凝土的和易性，提高混凝土的坍落度。

第二：在坍落度不变的情况下，减少用水量，适当增加些集料，提高混凝土的强度。

第三：混凝土用水量减少，水灰比和强度不变的情况下，增加集料用量，节省水泥用量。

M型（木钙）混凝土协作组根据上述三类使用情况，进行掺木钙减水剂对混凝土的收缩影响试验，其结果如表4-7所列。由表4-7数据可以看出，第一类情况，在增大坍落度时，掺木钙混凝土的收缩略大于不掺木钙的混凝土；第二类 and 第三类情况，掺与不掺木钙的混凝土其收缩基本相同。

有资料报导，掺高效能减水剂配制的高强混凝土，其收缩值与不掺者相比，差别不大，略有降低。

流化剂用于减水，尤其是用于水灰比低于0.40的情况下，其收缩值有所减小。

综上所述：掺减水剂用于改善和易性，增大坍落度时，其收缩值接近或略大于不掺者，但收缩增大值不会超过技术规范规定限值  $1 \times 10^{-4}$ ；掺减水剂用于减水增强或节约水泥用量时，掺减水剂混凝土的收缩值接近或小于不掺者。

混凝土的徐变和收缩不是相互独立的现象，由于收缩会使徐变增大。材料在一定的荷载持续作用下，即使温度、湿度、弹性模量等并不变化，材料的变形随时间而缓慢增加的一种性质称为徐变。混凝土的徐变，在加荷早期增加较快，随后逐渐减慢，在若干年后增加很少。在所加荷载除去后，一部分变形瞬时恢复，这种瞬时恢复的变形等于混凝土在卸荷时的弹性变形，较在加荷时所产生的变形要小。那些约在若干天内逐渐恢复的变形，称为徐变恢复。最后残留下来的不能恢复的变形为残余变形。恢复性徐变约在加荷后两个月就趋于稳定，而非恢复性徐变则在相当长的时间内仍继续增加。影响混凝土徐变的因素有环境条件（温度、湿度）、水泥品种、水灰比、集料和集料的体积率、试件尺寸、



掺木钙减水剂混凝土的收缩值 表 4-7

比 较 条 件	各 龄 期 (d) 收 缩 值 (mm/m)									
	水泥品种	水泥用量 (kg/m <sup>3</sup> )	水灰比	木钙掺量 (%)	坍落度 (cm)	节省水泥 (%)				
							1	3	5	7
基准混凝土 减水、降低水灰比 减水、节省水泥 增大坍落度	普通水泥	280	0.64	0	3.4	0	0.028	0.085	0.110	0.130
		280	0.58	0.25	4.5	0	0.023	0.063	0.080	0.100
基准混凝土 减水、降低水灰比 减水、节省水泥 增大坍落度	矿渣水泥	252	0.64	0.25	5.4	10	0.028	0.070	0.090	0.100
		280	0.64	0.25	13.5	0	0.035	0.080	0.090	0.110
基准混凝土 减水、降低水灰比 减水、节省水泥 增大坍落度	矿渣水泥	320	0.56	0	5.7	0	0.027	0.037	0.050	0.075
		320	0.50	0.25	6.0	0	0.025	0.040	0.050	0.075
基准混凝土 减水、降低水灰比 减水、节省水泥 增大坍落度	矿渣水泥	288	0.56	0.25	2.7	10	0.023	0.043	0.065	0.077
		320	0.56	0.25	18.0	0	0.020	0.042	0.070	0.075

应力状态等。从徐变性状来分析，产生徐变的机理可认为是水泥浆体的粘性流动；水化结晶体的滑移、位错；以及凝胶水的挤出或水分迁移等。

预应力混凝土结构的应力损失与混凝土的弹性模量、收缩和徐变特性有关。在预应力混凝土结构设计中，希望得到徐变小的混凝土，使结构具有较大的承载能力。对于大体积混凝土、大坝混凝土，往往要求混凝土具有较低的弹性模量，较大的徐变度，以求调整温度应力，达到提高混凝土抗裂性的目的。因此，掺减水剂对混凝土徐变性能的影响，受到材料研究者和工程设计者的重视。

已有报导，掺缓凝减水剂后，龄期28 d 混凝土的徐变减小；使用木钙减水剂，对混凝土的徐变没有多大影响；掺流化剂的流态混凝土的徐变与基准混凝土没有区别，若流化剂用于减水，则其徐变明显减小。

苏联学者B.Т.Баграков、Ф.М.Иванов等总结了世界各国数十篇有关掺塑化剂混凝土的变形、徐变和收缩等性能后指出：“几乎所有学者一致认为，掺塑化剂的流态混凝土不改变基准混凝土的收缩和徐变。随水灰比的降低，混凝土的收缩和徐变减小，且弹性模量稍有提高”。

日本学者对掺用高效能减水剂（MT）的高强混凝土的徐变进行试验，其结果是：荷载应力愈大徐变值愈大；在试验荷载应力范围内（27MPa和17MPa），两者的徐变系数各为0.795和0.79，无多大差别。另外，对于92.1MPa的高强混凝土，加荷应力为27MPa，徐变系数为0.795，而53.4MPa的普通混凝土（日本将60MPa以上强度的混凝土称为高强混凝土），加荷应力为17MPa，其徐变系数为1.212。即掺高效能减水剂的高强混凝土，当荷载应力大时，徐变系数反而比普通混凝土小。因此，在应用高强度混凝土设计时，若采用以往的普通混凝土的徐变系数，是不会有问题的。

根据水利科学研究院的试验结果：（试验条件以掺减水剂增

大坍落度和节省水泥用量)若在节省水泥用量的条件下,掺木钙减水剂混凝土的徐变要比基准者增加9%;若在增大坍落度的条件下,则徐变增大30%。掺糖蜜减水剂对徐变的影响和掺木钙者基本相同。掺高效能减水剂FDN和DH<sub>3</sub>,在节省水泥用量的条件下,其徐变与基准混凝土基本相同,若在增大坍落度(流动度)的条件下,其徐变增加2~16%。

根据铁科院的试验结果:掺减水剂高强混凝土的徐变和普通混凝土的徐变规律一致,随持荷龄期的增加,加荷应力的增大,徐变量也随着增大;随着加荷龄期的延长,徐变变化量逐渐减小;加荷初期徐变量增长速率较快,以后逐渐减慢;在试验加荷应力 $0.2R_a \sim 0.4R_a$ 的条件下,龄期半年,混凝土的徐变量为总徐变量的70%左右,而龄期一年,混凝土的徐变量为总徐变量的90%左右。

综合国内外掺减水剂混凝土的徐变试验资料,可以得出如下几点结论:

第一、掺加减水剂增大流动性(坍落度)的条件下,掺减水剂混凝土的徐变与不掺者基本相当或稍有增大;

第二、掺加减水剂节约水泥用量时,掺减水剂混凝土的徐变与不掺者略有减小或基本相当;

第三、掺加减水剂降低水灰比,提高强度时,掺减水剂混凝土的徐变比不掺者有明显减小,掺减水剂高强混凝土的徐变也比普通混凝土的明显减小。

由于较大的收缩变形和徐变将导致预应力混凝土中预应力度值的损失,因此,在复合减水剂中若能适当配有少量膨胀组分,那就能有效地解决干缩和徐变的问题。

#### 4.2.7 对疲劳性能的影响

钢筋混凝土或预应力混凝土桥梁、轨枕、吊车梁等结构承受着重复荷载的作用。这些结构物的承载能力和变形性能受荷载大小( $P$ )、荷载重复次数( $N$ )、荷载循环特征系数( $\varphi$ )等因素的影响。混凝土在重复荷载作用下,变形将不断增大,强度将

不断降低，而且材料的力学性能亦发生变化。试验证明，随着重复次数的增加，混凝土材料的疲劳强度不断降低，几乎无稳定值。也就是说，混凝土材料没有象钢材那样具有真正的疲劳极限强度。混凝土与钢材疲劳强度与荷载重复次数的关系如图4-19所示。

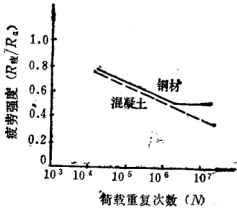


图 4-19 材料疲劳强度  $R$  与荷载重复次数  $(N)$  的关系

国内外大量的研究证明：普通混凝土受压疲劳极限值与荷载重复次数、荷载循环特征次数和混凝土的强度有关。

日本国铁的町田富士夫等进行了掺减水剂高强度混凝土的受压疲劳强度试验。试验采用  $\phi 10 \times 20\text{cm}$  的圆柱体试件。受压疲劳的上限荷载是静力破坏荷载的55%、60%、65%、70%、80%，下限荷载是一个常数。试验结果如图4-20所示。认为掺减水剂高强度混凝土的受压疲劳极限可取静荷载破坏强度的0.55左右。

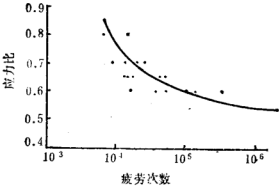


图 4-20 高强度混凝土受压疲劳强度

铁道科学研究院对掺高效能减水剂配制的高强混凝土受压疲劳强度和变形进行了试验研究。掺高效能减水剂高强混凝土的配合比列于表4-8。疲劳试验取疲劳基数( $N$ )为200万次,荷载循环特征系数 $\varphi$ (即重复荷载的下限 $\sigma_{\min}$ 与上限 $\sigma_{\max}$ 之比)为0.2。疲劳强度试验结果列于表4-9。

疲劳试验高强度混凝土试件配合比

表 4-8

试件 编号	混 凝 土		水灰比	减水剂及 掺量 (%)	坍落度 (cm)	立方体试件抗 压 强 度 28d(MPa)
	材 料	配 合 比				
$H_{2.8}$	硅酸盐水泥、 粗砂、石灰 石碎石	1:1.45:2.81	0.34	FDN(R) 0.64	10~13	759
$K_{2.1}$	普通水泥、中 砂、碎石	1:1.389:2.756	0.29	FDN-S 0.60	0	600~700
GR	硅酸盐水泥、 中砂、花岗 岩碎石	1:0.972:2.27	0.23	SM 1.0	10	1023

注: (1) 摘自铁研院资料; 编号 $H_{2.8}$ 和GR试件系标准养护。

(2)  $K_{2.1}$ 试件系蒸汽养护1-2-5-0, 恒温温度为 $80 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

(3) 砂石粒径为5~25mm。

高强度混凝土的疲劳强度

表 4-9

试件编号	试件尺寸 (cm)	重复荷载上限 $\sigma_{\max}$ (MPa)	静 压 强 度 (MPa)		$R'_a/R_o$
			未 疲 劳 $R_o$	疲 劳 后 $R'_o$	
$H_{2.8-1}$	10×10×30	440(0.55 $R_a$ )	794	809	1.02
$H_{2.8-2}$	10×10×30	320(0.4 $R_a$ )		804	1.01
$H_{2.8-3}$	10×10×30	440(0.55 $R_a$ )		808	1.02
$H_{2.8-4}$	10×10×30	440(0.55 $R_o$ )		846	1.07
$K_{2.1}$	8.7×8.7×30	423(0.65 $R_o$ )	645	720	1.12
GR-1	7×7×21	547(0.60 $R_a$ )	911	856	0.94
GR-2	7×7×21	547(0.60 $R_a$ )		1156	1.27

从表4-9中可看出,掺减水剂高强混凝土(60~70MPa和100MPa级)其疲劳最大应力相应为 $0.55R_s$ 、 $0.65R_s$ 和 $0.60R_s$ 。各经过200万次( $\varphi=0.2$ ),试件均未破坏、经疲劳后的试件静压破坏强度均略等于未疲劳试件的静压破坏强度。因此,可以认为掺减水剂高强度混凝土的受压疲劳强度等于或大于静压破坏强度的60~65%。

### 4.3 减水剂对混凝土耐久性能的影响

强度和耐久性一直被作为混凝土的两大基本性能。在水工或海工建筑中,往往其耐久性比强度更为重要。采用混凝土建造的工程大多是永久性的,因此必须研究它在环境介质的作用下保持其强度的能力,亦即研究混凝土耐久性问题。在建筑物使用过程中,混凝土的强度受到耐久性的影响而变化着,因此,作为安全保证的强度应该是在耐久性影响下的强度,而不应是原来的设计强度。造成建筑物的破坏原因是多方面的,但其中耐久性的影响最大。一般仅仅由于荷载而破坏的事例是不多的。因此,提高混凝土的耐久性,一般就能延长建筑物的使用期限,减少维修,将会收到巨大的经济效益。在混凝土近期发展的许多新用途中,对于耐久性提出了更高的要求。优质的混凝土具有良好的耐久性,其使用寿命与耐大气温、湿度变化、化学侵蚀、低温与高温、以及防火等性能远超过钢铁、木材和有机高分子材料,甚至可与天然石材相媲美。但是,也有不少水泥混凝土在三、五年至二、三十年就发生破坏以至彻底崩溃的事例,从而带来很大的损失。据美国的不完全统计资料报导,在1969年一年中,仅修理混凝土公路桥面就用去26亿美元,1978年一年中,增加到63亿美元。据统计,美国平均每二天发生一起桥梁事故,有几次桥梁倒塌造成严重伤亡。造成这些破坏的主要原因是混凝土的抗冻性能差、钢筋锈蚀、以及其他一些综合因素的作用,这些都是属于材料的耐久性问题。海港建筑物因耐久性问题而遭到破坏的情况屡见不鲜。

我国东北有些大型水电站的大坝，如丰满、云峰等也遭受严重的冻融破坏，现急需耗巨资修理。解放前塘沽新港防波堤混凝土大块，由于遭受冻融循环作用与海水侵蚀综合作用的结果，不到三、五年就严重破坏以至崩溃。有些海港码头因钢筋锈蚀，使用不到二十年便需大修。总之，由于耐久性问题引起建筑物、构筑物破坏的现象十分普遍。为此，必须对复杂的耐久性问题进行深入的研究。

混凝土及其制品长期处在各种环境介质中，往往会遭到不同程度的损害，甚至完全破坏。损害和破坏的原因，无非是外部环境条件和混凝土内部缺陷两个方面所引起的。前者如气候的作用，极端温度的出现，磨蚀，天然或工业液气体的侵蚀等。后者如碱—骨料反应，集料和水泥水化性能不同所引起的热应力等原因造成的。

#### 4.3.1 减水剂对混凝土抗冻融性能的影响

混凝土在大气中遭受冻融破坏的机理目前尚未完全研究清楚，一般认为主要是因为某一冻结温度下存在结冰的水和过冷的水，结冰的水产生体积膨胀及过冷的水发生迁移，引起压力的结果。水结冰时体积膨胀达9%。如果混凝土毛细孔中含水率超过某一临界值(91.7%)，则结冰时将产生很大的压力，此压力的大小除了决定于毛细孔的含水率以外，还取决于冻结速度及尚未结冰的水向周围能容纳水的孔隙流动的阻力(包括凝胶体的渗透性及水通道的长短)。除了水的冻结膨胀引起水的压力之外，当毛细孔水结冰时，凝胶孔水处于过冷的状态，过冷水的蒸汽压比同温度下冰的蒸汽压要高，因此，将发生凝胶水向毛细孔中冰的界面渗透，直至达到平衡状态。由于渗透达到平衡状态需要一定的时间，所以，水泥石即使保持一定的冻结温度，而由渗透压力引起的水泥石即使保持一定的冻结温度，由渗透压力引起的水泥石的膨胀将持续发生一定的时间，这是凝胶水渗透所引起的膨胀特点。

混凝土中掺入减水剂后，由于减水增强作用及引入一定数量

独立微小气泡，使混凝土的耐久性，特别是抗冻融性能有较大幅度的提高。可采用图4-21来加以说明。

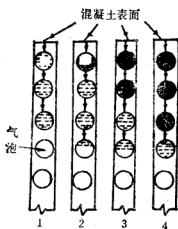


图 4-21 具有一定引气作用的减水剂，对混凝土冻融作用的影响示意图

No.1 为混凝土表面在冻结点以上时。

No.2 为混凝土表面在冻结点以下，邻近表面气泡中的非结晶的游离水和渗透水等冻结成冰而体积膨胀，产生内压力。由于这种压力的作用，使尚未冻结的自由水向气泡迁移，这样就缓和了集中性的膨胀压力。若引入此类微小气泡量越多，那这种减压作用也就越大，从而防止了邻近表面的混凝土破坏。

No.3和No.4 为冻结不断向内部扩展，而混凝土内部仍是与No.2相似的现象。

混凝土的抗冻融性，在其他条件相同的情况下，很大程度上是受水灰比和含气量这二个重要因素所制约。通过试验发现，混凝土的水灰比愈小，其抗冻融性能愈好，掺入具有一定引气作用的减水剂，其抗冻融性能有更大的改善。目前国内常用的减水剂，具有不同程度的减水和引气作用，因此也将有利于提高混凝土的抗冻融性能，见表4-10和表4-11。

非引气性减水剂对混凝土抗冻融性的影响，仅由于水灰比降低的作用，因此，其对抗冻融性的改善效果远低于引气性减水



剂。

从表4-10数据中可以看出, 掺木钙减水剂混凝土的抗冻融性能都高于不掺者。其中降低水灰比的优于不降低水灰比的, 同水灰比条件下坍落度小的优于坍落度大的。

掺木钙减水剂对混凝土冻融性能的影响 表 4-10

水泥品种	试 验 条 件	水泥用量 (kg/m <sup>3</sup> )	木钙 掺量 (%)	水灰比	减水率 (%)	坍落度 (cm)	冻融100次 强度损失率 (%)
矿渣水泥	基准混凝土	320	0	0.56	0	5.7	37.8
	减水降低水灰比	320	0.25	0.51	10	6.0	3.5
	同水灰比, 节省水泥	238	0.25	0.57	10	2.7	11.8
	同水灰比, 加大坍落度	320	0.25	0.56	0	18.0	21.8

注: 摘自M型混凝土减水剂协作组资料, 气冻水融。

减水剂品种对混凝土抗冻融性影响 表 4-11

水泥品种	减水剂名称 及 掺 量 (%)	水灰比	坍落度 (cm)	冻 融 试 验							
				25次		50次		100次		200次	
				W% R%	W% R%	W% R%	W% R%	W% R%	W% R%	W% R%	W% R%
普通水泥	0	0.50	3.9	0 17	0 40	7.0 72	— —	— —	— —	— —	— —
	木钙0.25	0.45	2.2	— —	— —	0 18	4.6 59	— —	— —	— —	— —
	MF0.50	0.43	2.9	— —	— —	0.1 8	0.3 8	— —	— —	— —	— —
	NNO1.00	0.44	4.9	— —	— —	0.8 22	2.4 30	— —	— —	— —	— —

注: (1) 同配合比, 水泥用量为395kg/m<sup>3</sup>。

(2) 摘自铁科院资料, 水冻水融。

(3) W%为重量损失率; R%为强度损失率。

从表4-11数据中可以看出减水剂品种对混凝土抗冻融性的影响。掺MF剂的效果优于掺NNO或掺木钙减水剂, 其对抗冻融性能作用的差异, 可以认为是减水剂引气性大小差别所致。MF剂的水溶液表面张力较低, 其引气性较强, 因此其抗冻融性高于

NNO或木钙减水剂的。

另外需加于说明的，象混凝土这种多孔多相聚集体，其包含着各种不同尺寸的孔缝，孔中水的性质随孔径不同而有很大差别，因此，孔中水的冰点是不同的。从混凝土气泡结构和抗冻融性能关系的研究结果中发现，即使混凝土中引入相同数量的空气，但由于使用外加剂的品种不同，气泡在混凝土中的结构，即气泡直径和分布状态是不同的，因而对抗冻融性能的影响也有明显的差异。例如气泡间隔系数愈小（在同样含气量的情况下），混凝土的耐久性能也就愈好。

在满足混凝土其他性能的范围内，适当选择含气量对提高耐久性是有必要的。一般在混凝土中引入2%的空气大体上就可以改善混凝土的耐久性。若引气量超过6%，则不但会使混凝土的强度显著降低，而且其耐久性也有下降的趋势。适宜的含气量控制范围，一般为2~5%。

#### 4.3.2 减水剂对混凝土抗渗性能的影响

抗渗性（包括水、油、气的渗透）就是抵抗各种有害介质进入混凝土内部的能力。所以水泥石和混凝土的抗渗性是耐久性的重要内容，提高抗渗性是提高耐久性的一个有效途径。

试验证明，水泥石和混凝土的孔结构（孔级配）比其孔隙率更为重要，它不仅对强度而且对抗渗性也是如此。科泽恩—卡曼（Kozeng-Carman）提出的多孔体渗透系数公式，在混凝土中也被采用。

$$K = k \frac{V_p r^2}{\eta} \quad (4-7)$$

式中  $K$ ——渗透系数；  
 $k$ ——常数；  
 $V_p$ ——总孔隙率；  
 $r$ ——毛细孔水力半径；  
 $\eta$ ——渗透液的粘度。

由公式(4-6)可见，渗透系数 $K$ 与孔的水力半径 $r$ 成二次方关

系,而与孔隙率 $V_p$ 成一次方关系。这说明在其他条件相同的情况下,改善孔级配(缩小孔径)比降低孔隙率对提高抗渗性更为有效。

为满足施工操作要求,在拌和混凝土时所使用的水远远超过水泥水化所需要的水,因此混凝土中存在着水化剩余水,早期蒸发水和泌水通道等留下的孔缝以及拌和时带入的空气(也以孔缝形式存在)等原生孔缝,尤其界面外侧的过渡层为多孔区。后来又由于荷载及各种原因引起的体积变形,将生成更多的次生孔缝相互贯通并形成网络。这不但影响着混凝土的抗渗性,也影响着混凝土的强度。为了提高混凝土的抗渗性能,人们在施工中采用各种防水,防潮措施,但最好的办法当然是提高混凝土本身的抗渗透能力。一般影响抗渗性较大的是水灰比,当水灰比大于0.55时,混凝土的透水将急剧增加,但若水灰比太低,由于混凝土的和易性太差而导致无法制作成充分密实的混凝土结构,其抗渗性能还是无法提高。

采用减水剂或引气减水剂,在和易性相同的情况下,就可大幅度地减少拌和用水量。若掺入能引入适量微小气泡的减水剂,由于减少泌水通道,从而对提高其抗渗及抗冻性能均会起好的作用。若在减水剂中适量复合些膨胀剂,在有限制的条件下使其适量膨胀,也是制成抗渗性能良好的密实混凝土的一个有效途径。掺加不同类型的减水剂,对抗渗性能的影响见表4-12。目前高抗渗混凝土或防水混凝土的配制几乎都推荐掺用引气剂、引气减水剂或减水剂。

#### 4.3.3 减水剂对混凝土碳化及钢筋锈蚀的影响

混凝土的碳化(中性化)与钢筋混凝土结构的耐久性密切相关。硬化混凝土结构从表面开始遭受空气中二氧化碳气体的作用(实际上是遭受碳酸的作用),如下列化学反应式表示。 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。混凝土中的水化产物氢氧化钙慢慢地变成碳酸钙而逐渐丧失碱性。所谓混凝土的碳化就是混凝土中的氢氧化钙逐渐变成碳酸钙失去碱性而变成中性。新拌混凝土中的pH值一般为12.5左右,呈碱性。由于碱性保护而使钢筋

掺减水剂混凝土的抗渗性能

表 4-12

配 合 比	减水剂品种 及掺量(%)	水灰比	坍落度 (cm)	抗渗标号 (B)	试 验 单 位
1:1.92:4.08	不 掺	0.61	2.0	10	建研院、无锡建筑公司
1:1.93:4.10	木钙0.25	0.48	2.0	20	
1:1.48:3.40	不 掺	0.50	9.0	30*	建 材 院
1:1.48:3.40	MF0.5	0.408	12.0	30*	
1:1.68:3.70	不 掺	0.564	2.0	6	天津建研所
1:1.71:3.88	UNF-2 0.5	0.507	3.5	20	

不锈蚀。但当混凝土和空气以及含有二氧化碳气体的雨水接触后，混凝土表面首先开始碳化，经过较长时间后，混凝土内部也逐渐发生碳化。混凝土碳化后，虽然其承载能力不会马上降低，但若深入到钢筋部位以后，混凝土就不能起到保护钢筋的作用了。当碱度降低到  $\text{pH} < 11.5$  时，由于进入了一定量的氧离子，使原来起保护钢筋的“钝化膜”遭到破坏。

混凝土中钢筋锈蚀通常属于电化学腐蚀，它同混凝土所用的原材料、配合比、施工条件、密实度、结构所处的工作环境等诸多因素有关。因此，对于混凝土中钢筋的锈蚀问题是一个综合性，又是个相当复杂的研究课题。

由于钢筋中有杂质和混凝土本身的不均匀性以及各部位所处的环境条件的差异，产生了电位差，从而在钢筋中形成局部微电池，将产生下列电化学反应：

阳极： $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ （电子流向阴极）

阴极： $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2(\text{OH})^-$

因此， $\text{Fe}^{2+} + 2(\text{OH})^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

氢氧化亚铁继续氧化生成氢氧化铁（铁锈）。

$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$

由于空气和水的长期作用，钢筋混凝土中的钢筋逐渐失去碱性钝化膜的保护，产生电化学腐蚀而钢筋生锈，由于铁锈的体积

比原来的钢筋体积增大2~2.5倍，其膨胀压导致混凝土保护层的开裂与脱落，这样就大大加速了钢筋的锈蚀。这样由于钢筋有效断面逐渐减小使结构物的承载能力与设计所具有的功能不断削弱，最终可能导致建筑物的破坏。当钢筋处于应力状态下，其锈蚀作用更快，造成破坏的危害性更大。

在外加剂中若含有大量氯离子，则对钢筋的电化学腐蚀作用将明显加剧，为此，在钢筋混凝土或预应力混凝土中对氯离子的含量都应加以严格控制。

减水剂生产过程中，由于原材料（如水、烧碱）中含有氯离子，造成减水剂产品中的含氯。按电位滴定法分析国产几种减水剂的含氯量情况见表4-13。

国产几种减水剂含氯量

表 4-13

减水剂品种		含氯(Cl <sup>-</sup> )量 (%)	减水剂品种		含氯(Cl <sup>-</sup> )量 (%)
名 称	产 地		名 称	产 地	
NNO	江 都	0.99	SM	上 海	0.60
MF	江 都	1.10	木钙	开 山 电	0.80
FDN	湛 江	1.62	JN	镇 江	2.0
SN-II	上 海	1.40	建-1	江 都	3.01
NF	淮 南	0.99			

目前国内研究外加剂对钢筋锈蚀影响的测试方法，常用阳极极化电位法和干湿循环加速腐蚀法二种。实验表明：目前常用的几种减水剂，如木钙、FDN、NF、UNF、SN-II、MF和AF等对钢筋都不起促进锈蚀危害作用，掺与不掺减水剂的试样试验结果其阳极极化电位时间曲线均处于钝化区，掺减水剂者对于抵抗锈蚀危害的能力还稍强一些。在浸烘条件下，掺与不掺减水剂的试样试验结果同钢筋阳极极化电位试验结果相接近，破型检查都是只发现有轻微小锈点。

为了防止混凝土的碳化由表及里地扩展，降低混凝土中的用水量是比较有效的措施。试验结果表明，掺优质减水剂的碳化速度比不掺减水剂的基准混凝土有明显减慢，可以克服矿渣水泥抗

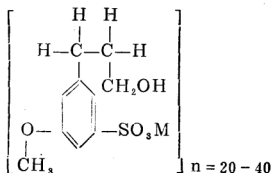
碳化性能低的缺陷，使之达到普通水泥抗碳化的水平。由于抗碳化能力的提高，混凝土中钢筋产生锈蚀的危害明显减轻，因而混凝土的整体耐久性将有显著提高。另外，在减水剂中若再复合些阻锈剂（如亚硝酸钠等），那钢筋的阻锈、防锈能力将进一步得到提高。

## 4.4 常用的几类混凝土减水剂

在工地现场或混凝土预制构件工厂等工程单位，一般是使用各种外加剂，大多不须自行生产制造。但为了使外加剂应用得更好，让其发挥更大的作用，加之在某些地区，某些工程限于条件必须自行制造一些外加剂，或添加部分组分进行复合等原因，对于某些外加剂的制造过程和主要技术经济指标，尤其是对使用最多的几类减水剂有个大致的了解，这对于土木、水利以及各种工程行业的技术人员无疑是有益的。。

### 4.4.1 木质素系减水剂

由于木质素系减水剂的原料丰富，价格低廉，并有较好的塑化减水效果，因此，目前国内应用较为普遍，木质素系减水剂按其所带阳离子的不同，有木质素磺酸钙（木钙）、木质素磺酸钠（木钠）、木质素磺酸镁（木镁）等区别。目前国内使用较为广泛的是木质素磺酸钙减水剂，简称M剂，它属于阴离子表面活性剂。M剂中木质素磺酸钙占60%，含糖量低于12%，硫酸盐占2%左右。木质素磺酸盐系减水剂分子结构较复杂，但其基本组分是苯甲基丙烷衍生物，其结构式如下：



M为 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 或 $\text{Ca}^{2+}$ 等阳离子。M剂是生产纸浆或纤维浆的废液，经生物发酵提取酒精后的残渣（酒糟），采用石灰乳中和、过滤、喷雾干燥而制得。若增加磺化脱糖等工序，即可制得脱糖木质素磺酸钙（用 $\text{NaOH}$ 中和的制得木质素磺酸钠）。一般的合成工艺流程如图4-22所示。

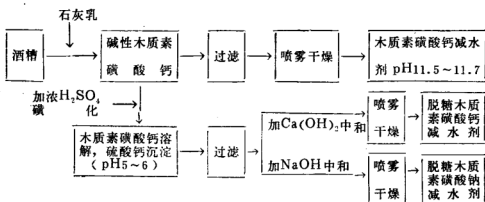


图 4-22 木质素系减水剂合成工艺流程图

混凝土中掺入水泥重量0.25%的M剂，其主要技术经济效果如下：

在保持新拌混凝土和易性不变的情况下，可减少拌和用水量10%左右，可使龄期28d的混凝土抗压强度提高10~20%；

在保持混凝土抗压强度不变的情况下，可节省水泥用量10%左右；

所化外加剂的费用大大低于节省水泥的费用，经济效益显著。

水泥浆中掺入0.25%M剂后，水泥浆的凝结时间将延缓1~3h。M剂起缓凝作用的原因，大体上与上述减水剂作用机理相一致，一方面是由于M剂吸附于水泥颗粒表面以后，形成一层溶剂化的保护膜，抑制水分进一步渗入水泥颗粒内部，使水泥的早期水化速度减慢，从而相应地延缓了水泥浆的凝结时间。另一方面是由于M剂中含有一定数量糖类及其他还原物（如脂、糖醛、有机酸等），这类物质是多羟基碳水化合物，亲水性强，被水泥颗粒吸附后，使其表面的溶剂化水膜层增厚，动电电位（ $\zeta$ 值）

增高，水泥颗粒间的分散作用力加大，凝聚作用力减弱，促使水泥水化诱导期延长，因而产生缓凝现象。由木质素磺酸钙中还原物对水泥浆凝结时间的影响很大，因此，质量标准中规定其还原物的含量应低于12%。

掺入M剂后，在相同和易性的条件下，泌水量较未掺者减少60%左右。这是由于分散作用，使整个体系保持较好的悬浮稳定状态，颗粒的沉降速度有所减慢之故。

掺入M剂后，由于缓凝作用，使水化热的释放速度明显减慢，放热峰值也显著降低。

为保持新拌混凝土的质量均匀，必须将M剂预先溶解配制成一定浓度的水溶液（如250g/l），并适当延长混凝土的搅拌时间；必须严格掌握掺量0.25%（0.20~0.30%范围内）；必须严格控制用水量，若为达到增强效果，应按减水率扣除搅拌水量；必须注意保存，防止粉剂吸湿受潮变质；因M剂对混凝土具有一定的缓凝作用，若在蒸养混凝土制品中要采用M剂，须通过试验确定适宜的掺量和合适的静停时间后方可使用。

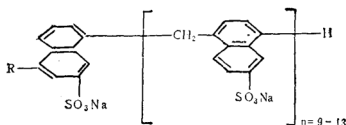
另外，对于粉磨水泥过程中采用硬石膏或氟石膏作为调凝剂的水泥，在使用M剂时须特别加以注意（使用糖蜜减水剂也是如此）。由于硬石膏或氟石膏的表面吸附能高于水泥中 $C_3A$ 和 $C_4AF$ 等矿物，因而水泥中本来起调凝作用的石膏被M剂吸附膜所包裹，造成石膏在溶液中的溶解度明显降低，促使水泥浆体系中不能有效地生成控制水泥水化速度的钙矾石覆盖层，导致水泥中铝酸盐矿物（主要是 $C_3A$ ）出现相当于没有石膏或缺少可溶性石膏量的情况下，生成含水铝酸钙而速凝。所以对使用硬石膏或氟石膏等作为调凝剂所配制的水泥，须作专门的试验研究，并作出相应措施（诸如采用减水剂后掺法、复合减水剂或石膏改性）后方可使用M剂。

#### 4.4.2 萘磺酸盐系减水剂

萘系减水剂为芳香族磺酸盐醛类缩合物。此类减水剂主要分为萘或萘的同系物磺酸盐与甲醛的缩合物，属阴离子表面活性



剂，其结构通式如下：

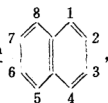


萘系减水剂大体上是经磺化、水解、缩聚、中和等工序所制取的。工艺流程如图4-23所示。

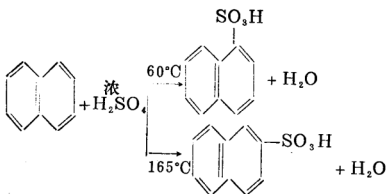


图 4-23 萘系减水剂合成工艺流程图

萘的磺化：一般采用浓硫酸或发烟硫酸作为磺化剂。磺化的目的是取代芳香核上的氢而形成磺酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )，磺化后，在萘核上原来直接与碳原子相连的一个氢原子被磺酸基所取代而形成磺酸衍生物。由于萘核上有 8 个可取代的位置



其中 1、4、5、8 位称为 $\alpha$ 位，2、3、6、7 位称为 $\beta$ 位。在萘分子中由于有二个苯环相连接，所以 $\alpha$ 位电子云密度更大些，也比较活泼。萘的磺化是可逆反应，且磺酸基进入的位置与外界条件有关。在较低温度 ( $60^\circ\text{C}$ ) 磺化时，易生成 $\alpha$ -萘磺酸，而在较高温度 ( $165^\circ\text{C}$ ) 磺化时，主要生成 $\beta$ -萘磺酸。 $\alpha$ -萘磺酸与浓硫酸共热至  $165^\circ\text{C}$  时，也能转变为 $\beta$ -萘磺酸。由于 $\beta$ 位不易磺化，故在高温下磺化所生成的 $\beta$ -萘磺酸就较稳定。上述反应大致如下：



因为萘磺酸的缩合是发生在萘异核上（即不与磺酸基在同一苯环上），因而使异核的二个 $\alpha$ -位互相连接起来而生成缩合物。磺化时应尽量使其生成 $\beta$ -萘磺酸。但若反应温度过高或局部过热都会导致生成二磺酸、多磺酸，则将会对下道缩合反应工序不利，所以应尽量避免。

**水解：**在磺化时所生成的 $\beta$ -萘磺酸中也不可避免地生成一部分 $\alpha$ -萘磺酸。为了除去 $\alpha$ -萘磺酸，以利于缩聚反应，须将磺化物水解。水解过程一般将反应物降至 $120^\circ\text{C}$ 左右再加水，此时 $\beta$ -萘磺酸较稳定，而且 $\alpha$ -萘磺酸易被水解除去。在水解时加水量不宜过多，否则将对缩聚反应带来不利影响。

**缩聚：**通常把低分子化合物相互作用形成高聚物（同时析出水、卤化氢、氨、醇或酚等小分子化合物）的反应称为缩聚反应，其产物称为缩聚物。缩聚反应过程中首先将具有不同缩聚程度的低缩聚物，逐渐缩聚成高分子化合物。一般在2个大气压下，缩聚时间仅为2 h左右。影响缩聚反应的因素有配比、酸度、反应温度、压力和时间等。由于缩聚是个吸热反应，所以在其他条件相同的情况下，提高反应温度，其反应速度将大大加快。

**中和：**在磺化和缩聚过程中均有过量的硫酸未作用掉，这些残余的硫酸在合成反应的最后阶段均须采用碱类将它们中和成盐类。反应物中加入 $\text{NaOH}$ ，使过量的硫酸转化为钠盐。若这些硫酸盐（多数以硫酸钠的形式存在）保留在产品中为“低浓”减水剂，其中硫酸钠含量 $\leq 20\%$ 。若滤除沉淀物 $\text{NaSO}_4$ ，而 $\beta$ -萘

碳酸仍留于滤液中，然后再用碳酸钠（或氢氧化钠）中和，此时，所制得的产品为“高浓”减水剂，其中硫酸钠含量 $\leq 3\%$ （固体）。

“高浓”减水剂使用方便，但中和时所产生的废渣较难处理。而“低浓”减水剂不存在此类问题，但冬季施工中，若使用“低浓”液状产品时，往往会发生硫酸钠结晶析出，给使用带来麻烦。

混凝土中掺入水泥用量 $0.5\sim 1.0\%$ 的萘系减水剂，在水泥用量及水灰比相同的条件下，混凝土坍落度值随该类减水剂掺量增加而明显增大，而混凝土的抗压强度并不下降。若在保持水泥用量及坍落度相同的条件下，其减水率及抗压强度将随减水剂掺量的增加而增加。采用萘系减水剂配制的混凝土，不但抗压强度有显著提高，而且其他各项物理力学指标均略高于基准混凝土，如表4-14所列。

掺萘系减水剂混凝土各项物理力学指标

表 4-14

测 定 项 目	425#普通水泥配制的混凝土		325#矿渣水泥配制的混凝土	
	空 白	SN-Ⅱ (1.0%)	空 白	SN-Ⅱ (1.0%)
水 灰 比	0.695	0.535	0.593	0.510
水泥用量 (kg/m <sup>3</sup> )	310	310	340	340
减 水 率 (%)	0	23	0	14
坍 落 度 (cm)	8.5	9.0	6.5	6.0
抗压强度 (MPa)	32.7	42.8	23.9	30.2
抗拉强度 (MPa)	2.9	3.4	2.2	2.6
抗折强度 (MPa)	5.3	5.7	5.2	5.6
棱柱强度 (MPa)	30.7	37.5	196	226
弹性模量 (MPa)	$2.8 \times 10^4$	$3.77 \times 10^4$	$3.12 \times 10^4$	$3.53 \times 10^4$
与钢筋的粘结力(MPa)	4.1	4.3	4.2	4.7
收 缩 值 (mm/m)	(60 d) 0.290	(60 d) 0.298	(28 d) 0.223	(28 d) 0.266
50次冻融强度损失率(%)	—	—	5	1.8
对钢筋锈蚀	无	无	无	无

萘系减水剂对不同品种水泥的适应性较强。可配制早强、高强和蒸养混凝土，也可配制大流动性密实混凝土。掺加水泥用量0.75%的该类减水剂，可节省水泥用量15~20%。

#### 4.4.3 水溶性密胺树脂类减水剂

该类减水剂是一种水溶性的聚合物树脂，全称为磺化三聚氰胺甲醛树脂（简称密胺系减水剂），属阴离子系早强、非引气型高效能减水剂。

国产的该类产品有SM剂，它是由三聚氰胺、甲醛、亚硫酸钠按1:3:1mol比，在一定反应条件下，经磺化、缩聚而成的一种水溶性聚合物。

密胺树脂系减水剂与萘系减水剂一样，对水泥的分散作用强，因而减水效果显著，均可使混凝土各龄期的抗压强度有较大幅度提高，对蒸养的适应性强，可配制早强、高强混凝土。该种减水剂掺量与减水率、强度之间的关系如表4-15所列。

SM 剂掺量与减水率、强度的关系 表 4-15

SM 剂掺量 (%)	水 灰 比	坍 落 度 (cm)	减水率 (%)	混 凝 土 抗 压 强 度 (MPa)			
				1 d	3 d	7 d	28d
0	0.41	2.1	0	7.5/100	17.3/100	25.3/100	34.2/100
0.5	0.33	2.4	20	12.2/163	30.9/177	41.2/165	54.2/159
1.0	0.32	9.0	22	9.0/120	30.6/171	40.6/161	515/150
1.5	0.31	4.7	24	缓凝	26.4/152	40.2/159	553/156

注：（1）SM 剂为上海新华树脂厂生产的密胺树脂系减水剂。

（2）混凝土抗压强度一览中，分子为抗压强度值，分母为相对百分数。

#### 4.4.4 其他类减水剂

除上述三类减水剂外，还有很多物质可作为混凝土减水剂使用。

糖蜜类减水剂：

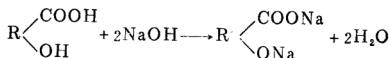
糖蜜主要成分为低分子碳水化合物，稍加处理可直接作为混

凝土减水剂使用，也有将糖厂的糖蜜酒精槽加石灰制得糖钙减水剂。糖钙的主要成分为蔗糖化钙、葡萄糖化钙及果糖化钙等。是一种缓凝性的减水剂。若将糖蜜酒精槽经磺化、中和等工艺，可合成大分子改性产物，例如磺化聚苯乙烯和磺化古马隆树脂等高效能减水剂。

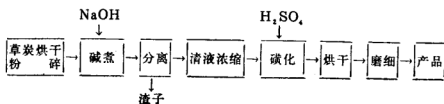
糖钙减水剂的特点为：不同程度地延缓水泥矿物组分中 $C_3A$ 、 $C_3S$ 等的水化速度和结晶过程；能起显著降低水泥水化热的作用，从而使混凝土中的内部裂缝减少或得到控制，这对于水工大坝及大体积混凝土基础工程的意义更为重大；能提高混凝土的中、后期强度，若与基准混凝土达相同强度，即可节省水泥用量10%左右；随着混凝土中水泥用量的减少，又可使水化热进一步降低。同时，由于混凝土中水泥浆量的减少，干缩值也将减小，这样更能保证大体积混凝土工程的质量，并可加速施工进度。

腐植酸盐减水剂：

腐植酸俗名胡敏酸，是一种高分子羟基芳基羧酸盐，属阴离子表面活性剂。腐植酸是草炭（泥炭）中溶于碱的部分组分，若用R表示其中的核体部分，则腐植酸与碱的反应可采用如下表示法。



腐植酸盐减水剂的制取工艺过程大致如下：



腐植酸盐减水剂掺量为混凝土中水泥用量的0.20~0.30%，减水率10%左右，龄期28d的抗压强度提高10~20%，节省水泥用量8%左右，有一定的缓凝引气作用。

## 4.5 掺减水剂混凝土的配合比设计调整

普通混凝土的配合比设计按 JGJ55-81 技术规定进行（在二章中已作过叙述）。掺减水剂混凝土的配合比可在不掺减水剂的普通混凝土配合比的基础上加以调整，减水剂所占的重量和体积不计。掺减水剂混凝土的配合比设计可根据掺加减水剂所要达到的如下几种不同目的加以调整。

### 4.5.1 减水增强

为了达到提高混凝土制品的产量，加速模板及预制场地的周转，或为了提高混凝土标号的目的，其混凝土的配合比应作如下调整。

水泥用量与不掺减水剂的普通混凝土相同。

坍落度与不掺减水剂的混凝土相近，利用减水剂的分散作用，充分减少单位体积混凝土中的用水量。一般普通减水剂的减水率在 8% 左右，龄期 28d 的抗压强度提高 10~15%。若使用高效能减水剂，减水率可达 15% 左右，龄期 1d 或 3d 的强度提高 30% 以上，28d 的提高 15% 以上。砂率减小 1~3%（尤其采用有一定引气作用的减水剂时，按绝对体积法或假定重量法计算砂、石用量）。

试拌中若发现和易性过大或过小，因分别减少用水量或在水灰比不变的条件下，增加适量的水泥和水。

目前，施工中常见的是掺加减水剂后，只减少用水量，而砂石用量不变，从而造成混凝土的体积减少。因此，在减少用水量后，因在砂率不变的情况下，分别增加适量的砂石用量。

### 4.5.2 节省水泥

任何一种减水剂都可用来节省混凝土中的水泥用量，但从技术经济角度考虑，应采用价廉且掺量较低的木钙等普通减水剂或具有缓凝作用的糖蜜类减水剂较为有利。配合比调整方法为：

和易性保持不变，水灰比稍有减小（普通减水剂）或保持不

变（高效能减水剂），混凝土中水泥用量和用水量可减少5~15%。

砂率保持不变，所减少的水泥和水的体积分别由砂、石来补充。

试拌中发现和易性不符合要求时，应在保持水灰比不变的情况下，调整用水量及砂率或调整高效能减水剂的掺量（在适量范围内，对和易性影响较大，而对凝结及强度等方面的影响较小些，但对普通减水剂的掺量应严格控制，切忌过量）。当强度不符合要求时，主要通过调整水灰比或改用引气量小的减水剂来解决。

在施工中要求注意的是水泥用量不得低于GBJ204-83规定的最低值（因除了对混凝土有强度要求外，还有个耐久性要求问题）。在大体积混凝土中为了避免节省水泥用量后，胶结料太少产生的问题，可适量掺加些粉煤灰。

#### 4.5.3 改善新拌混凝土的和易性

任何一种减水剂均可用来改善新拌混凝土的和易性，使用较为广泛的是木钙减水剂，当要求和易性提高幅度更大时宜选用高效能减水剂，泵送混凝土宜选用引气减水剂。配合比可按如下方法调整：

若水泥用量和水灰比不变（或水灰比稍有减小），适当增大砂率。配制大坍落度混凝土时砂率可增大3~5%，即达40%左右，并同时加入适量粉煤灰。

试拌时若坍落度过大时可减少减水剂掺量。当保水性较差时，减少用水量或适当增加砂率。当和易性不能满足设计要求时，可改用高效能减水剂或普通减水剂与高效能减水剂复合使用。

施工中常被忽视的是砂率不作调整，从而使有些新拌混凝土的保水性及粘聚性较差，导致坍落度无法测试。

另外，要实现既提高混凝土强度又节省水泥，既提高流动性又节省水泥，既提高流动性又提高强度等目的，均可参照上述三

种情况，对配合比加以调整。

#### 4.5.4 计算实例

【例1】 预制钢筋混凝土桩，混凝土设计标号为40MPa（400号）施工要求坍落度为3~5cm，采用52.5MPa（525号）普通硅酸盐水泥、中砂，碎石最大粒径为20mm。计算混凝土配合比。

【解】

（1）混凝土试配强度

$$R_A = R_{\text{标}} + \sigma_e = 45 \text{ MPa}$$

其中 $\sigma_e$ 按JGJ55-81规定取值。

（2）计算所要求的水灰比

$$\begin{aligned} \frac{W}{C} &= \frac{0.46 R_c}{R_A + 0.239 R_c} = \frac{0.46 \times 1.13 \times 52.5}{45 + 0.239 \times 1.13 \times 52.5} \\ &= 0.461 \end{aligned}$$

其中  $R_c = K_c R_b = 1.13 \times 52.5 = 59.33$

（3）查JGJ55-81混凝土用水量选用表，得

$$W_0 = 195 (\text{kg/m}^3)$$

水泥用量  $C_0 = W_0 \div (W/C) = 423 (\text{kg/m}^3)$

（4）由混凝土砂率选用表查得

$$S_p = 35\%$$

（5）计算粗细集料用量

按常用的重量法计算，取混凝土容量( $\gamma_A$ )为2400kg/m<sup>3</sup>，并将有关数据代入公式：

$$C_0 + G_0 + S_0 + W_0 = \gamma_A$$

$$\frac{S_0}{(S_0 + G_0)} \times 100\% = S_p$$

则得  $G_0 + S_0 = 2400 - 423 - 195 = 1782 (\text{kg/m}^3)$

$$S_0 = 1782 \times 35\% = 623.7 (\text{kg/m}^3)$$

$$G_0 = 1782 - 623.7 = 1158.3 (\text{kg/m}^3)$$

（6）试配与调整



若经试验混凝土坍落度及强度满足要求,但容重为2425( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),则材料用量为:

$$\text{水泥} = 423 \times (2425/2400) = 427.4(\text{kg}/\text{m}^3)$$

$$\text{水} = 195 \times 1.01 = 197(\text{kg}/\text{m}^3)$$

$$\text{砂} = 623.7 \times 1.01 = 629.9(\text{kg}/\text{m}^3)$$

$$\text{石} = 1158.3 \times 1.01 = 1169.9(\text{kg}/\text{m}^3)$$

混凝土配合比为:

$$\text{水泥:砂:石:水} = 1:1.474:2.737:0.461$$

坍落度、水灰比的调整,按第2章2.6节中有关规定进行调整。

**【例2】** 已知掺加FDN高效能减水剂0.5%时,混凝土的减水率为15%,试计算例1中采用该种减水剂提高混凝土强度时的配合比,并预测龄期28d的混凝土强度。

**【解】**

水泥用量不变,即 $C_o = 427.4(\text{kg}/\text{m}^3)$ 。

用水量  $W_o = 197 \times (1 - 15\%) = 167.5(\text{kg}/\text{m}^3)$ 。

水灰比  $W_o/C_o = 0.392$ 。

减水剂用量  $427.4 \times 0.5\% = 2.14(\text{kg}/\text{m}^3)$ 。

砂率减小2%,则 $S_p = 33\%$ 。

假定容重  $\gamma_A = 2425(\text{kg}/\text{m}^3)$ 。

$$S_o + G_o = 2425 - 427.5 - 167.5 = 1830.1(\text{kg}/\text{m}^3)$$

$$\text{砂用量 } S_o = 1830.1 \times 33\% = 603.9(\text{kg}/\text{m}^3)$$

$$\text{石子用量 } G_o = 1830.1 - 603.9 = 1226.2(\text{kg}/\text{m}^3)$$

若经试拌,坍落度满足要求,混凝土容重与假定的相同,则配合比为:

$$\text{水泥:砂:石:水:FDN减水剂} = 1:1.41:2.87:0.392:0.005$$

若和易性不满足要求,按有关规定进行调整。

预计标准养护条件下混凝土的28d强度:

$$R_A = 0.46 R_o \left( \frac{C_o}{W_o} - 0.52 \right) = 0.46 \times 1.13 \times 52.5(2.55$$

$$-0.52) = 55.4 \text{MPa} (554 \text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2)$$

从上述计算中可知,选用FDN减水剂,当减水率为15%时,混凝土标号光是由于减水增强一项,由原来的40MPa(400号)提高到50MPa(500号)。

**【例3】** 应用0.25%木钙减水剂可节省混凝土中的水泥用量8%左右,试计算例1中节省水泥用量后混凝土的配合比。

**【解】**

$$\text{水泥用量 } C_0 = 427.4 \times (1 - 8\%) = 393.2 (\text{kg}/\text{m}^3)$$

$$\text{水灰比稍减小些, 取 } \frac{W}{C} = 0.441 \quad (\text{原为} 0.461)$$

$$\text{用水量 } W_0 = 393.2 \times 0.441 = 173.4 (\text{kg}/\text{m}^3)$$

$$\begin{aligned} \text{砂率不变, 即 } S_p = 35\%, \text{ 减水剂量} &= 393.2 \times 0.25\% \\ &= 0.983 (\text{kg}/\text{m}^3) \end{aligned}$$

混凝土的容重假定不变, 则

$$S_0 + G_0 = 2425 - 393.2 - 173.4 = 1858.4 (\text{kg}/\text{m}^3)$$

$$\text{砂用量 } S_0 = 1858.4 \times 35\% = 650.4 (\text{kg}/\text{m}^3)$$

$$\text{石子用量 } G_0 = 1858.4 - 650.4 = 1208 (\text{kg}/\text{m}^3)$$

若经试验, 和易性及强度均满足要求, 则掺加木钙减水剂后混凝土的配比为:

水泥:砂:石:水:木钙减水剂

$$= 393.2 : 650.4 : 1208 : 173.4 : 0.983$$

$$= 1 : 1.65 : 3.07 : 0.441 : 0.0025$$

若和易性不满足要求, 则可按有关规定进行调整。

**【例4】** 计算利用AF高效能减水剂, 将例1的混凝土配制成坍落度为18cm左右的大流动性混凝土(制作40MPa的高层混凝土框架)。

**【解】**

水泥与用水量不变, 即分别为  $427.4 (\text{kg}/\text{m}^3)$  和  $197 (\text{kg}/\text{m}^3)$ ; 砂率提高5%, 即  $S_p = 40\%$ ; 假定容重不变。则

$$S_o + G_o = 2425 - 427.4 - 197 = 1800.6 (\text{kg/m}^3)$$

$$\text{砂用量 } S_o = 1800.6 \times 40\% = 720.4 (\text{kg/m}^3)$$

$$\text{石用量 } G_o = 1800.6 - 720.4 = 1080.2 (\text{kg/m}^3)$$

经试拌AF掺量为0.5%时(2.14kg),坍落度值达18cm左右,混凝土的粘聚性与保水性也较好,容重与假定的相近,则混凝土配合比:

$$\begin{aligned} \text{水泥:砂:石:水:AF减水剂} &= 427.4:720.4:1080.2:2.14 \\ &= 1:1.69::2.53::0.005 \end{aligned}$$

## 第五章 混凝土引气剂及 引气减水剂

---

引气剂是一种能使混凝土在搅拌过程中引入大量微小密闭气泡，从而改善其和易性与耐久性的外加剂。而引气减水剂是能在混凝土中兼有引入微小气泡和对水泥颗粒起分散、润湿的双重作用，从而减少拌制混凝土的单位用水量，改善其多种性能。在稠度和单位水泥用量一定时，由于掺入引气剂或引气减水剂都可减少单位用水量。一般，引气剂的减水率为6~9%，而引气减水剂的减水率为8~15%。以引气剂和非引气的减水剂复合时，往往可以收到很好的效果。

本世纪三十年代，在美国随着汽车和公路交通的迅速发展，混凝土路面发生裂缝以致破坏的现象增多，尤其是在北方冬季期间，为防止混凝土路面冻结而撒氯化钙、氯化钠等盐类时破坏更为严重。为了解决上述问题，有关学者专门进行了调查研究。通过试验发现，混凝土中掺入树脂和油类后，混凝土的多种性能有明显改善，从而促进了引气剂作用效果的研究和开发工作。

引气剂应用于混凝土道路、大坝、港工、桥梁等工程中，可大大延长它们的使用寿命。

引气剂根据其水溶液的电离性质也可分为阴离子、非离子、阳离子和两性离子等四类。实际上应用最多的是阴离子系引气剂。

我国引气剂的开发研究始于五十年代，首先研制松香热聚物引气剂，接着进行了松香皂、OP乳化剂和801-2等引气剂的应用研究工作。目前，引气剂作为产品出售的有松香热聚物类（如PC-2型引气剂、CON-A型引气减水剂和KF微沫剂等）、烷

基苯磺酸盐和羧酸及其盐类等引气剂和引气减水剂。无论何种引气剂都能在混凝土中引入气泡，可是它们对于混凝土和易性的改善与耐久性的提高效果，以及气泡组织特性等却均有很大的差异。

日本的日曹公司在普通减水剂和其他减水剂中，添加一种烷基丙烯基磺酸盐为主要成分的空气量调节剂（303A），以求确保混凝土中一定的含气量，改善其耐久性能。

## 5.1 引气量与气泡分布状态

引气剂的界面活性作用基本上与第四章中所叙述的减水剂的作用相似，区别在于减水剂的界面活性作用主要发生在液-固界面上，而引气剂的界面活性作用主要发生在气-液界面上。

由于引气量及气泡分布状态对混凝土、砂浆的物理力学性能影响很大，所以必须充分予以重视。

### 5.1.1 影响引气量的因素

混凝土中含气量有一定的适宜范围。低于规范规定值，混凝土和易性的改善和抗冻融性能的提高就达不到预期的要求；若高于规范值时，将造成混凝土强度的剧降。因此，在使用引气混凝土时，必须严格控制其空气含量，使之符合技术规范的规定值。

恰当使用引气混凝土，需要较全面地了解影响混凝土含气量的因素以及引气剂或引气减水剂对混凝土和易性、强度、变形、耐久性等的影响。

#### 一、掺量

在一般情况下，混凝土中的引气量随引气剂或引气减水剂掺量的增大而增加，如图5-1所示。但若掺量过低，则就达不到改善混凝土抗冻、抗渗等性能的要求。如果将引气剂与非引气的减水剂相复合，在引气量相同的条件下，两者分别可减小剂量 $1/3 \sim 1/2$ 。

#### 二、水泥品种和用量

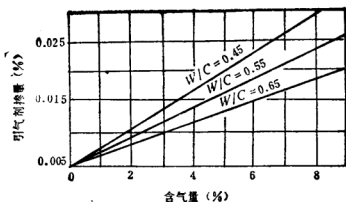


图 5-1 引气剂掺量与含气量之间的关系

引气剂的掺入量与水泥品种有关，水利科学研究院和铁道科学研究院做了水泥品种对空气含量影响的试验，试验结果是在相同掺量时，硅酸盐水泥混凝土的含气量高于火山灰水泥混凝土。在同样含气量时，普通水泥的引气剂掺量比矿渣水泥低30~40%，水泥颗粒愈细，引气量愈小。

混凝土中水泥用量增加，含气量减少。一般水泥用量每增加90kg/m<sup>3</sup>，含气量约减少1%。粉煤灰能较强烈地吸附引气剂，因此，混凝土中掺有粉煤灰或使用粉煤灰水泥时，引气剂的掺量就会明显增加。

### 三、砂、石影响

砂子的粒径和级配对混凝土含气量的影响较大。在引气剂掺量相同时，含有大量0.3~0.6mm粒径的砂所配制的混凝土含气量较大。小于0.3或大于0.6mm的砂子所配制的混凝土含气量显著降低。

混凝土含砂率对含气量的影响见图5-2。试验结果可看出，在同集灰比，同水灰比时，含气量随着砂率的增大而提高。

采用人工砂时，引气剂掺量要比天然砂多一倍。

水泥用量和坍落度保持不变的条件下，石子粒径的变化导致水泥砂浆含量的变化。若石子粒径越大，混凝土中所含水泥砂浆

越少，则含气量也就减小。石子最大粒径对混凝土含气量的影响如图5-3所示。

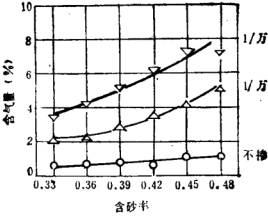


图 5-2 混凝土含砂率对含气量的影响  
(摘自水利科学研究院试验资料)

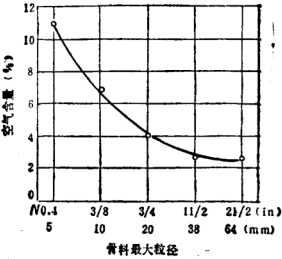


图 5-3 石子最大粒径对混凝土含气量的影响

#### 四、搅拌方式及时间的影响

拌合条件对含气量产生明显的影响。搅拌机的种类、搅拌的混凝土量和搅拌速率均会影响含气量的多少。试验发现，搅拌量由搅拌机额定值的40%增大到100%时，引气量从4%增加到8%。采用人工拌合，引气量要小得多。搅拌投料顺序不同，含

气量也有变化。无论掺用烷基磺酸钠或松香热聚物类引气剂，其混凝土含气量都随着搅拌时间的延长而增大，搅拌时间在五min之内，对含气量的影响比较显著，但若搅拌时间过长会导致含气量明显减少。掺松香热聚物类引气剂的混凝土，其搅拌时间对含气量的影响如图5-4所示。搅拌时间在12min时，其含气量最大。搅拌温度相差10℃，含气量约增减20%，如图5-5所示。

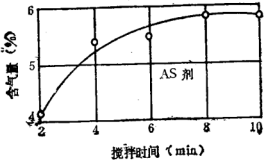


图 5-4 搅拌时间对含气量的影响  
(摘自铁道部科学研究院试验资料)

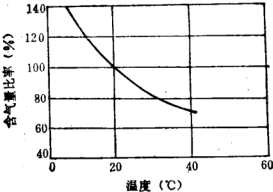


图 5-5 混凝土温度与含气量之间的关系

### 五、停放时间的影响

由于各种原因，施工中常遇到搅拌好的混凝土不能及时浇筑，需要停放一段时间。混凝土搅拌后若运输和放置时间愈长，则含气量损失愈大，但引气剂种类不同其含气量损失率也就不同，如掺磺基磺酸钠（AS引气剂）的混凝土，试验结果，停放时间对含气量的影响不大。



## 六、振捣方法和时间的影响

不同振捣方法与运输方法对混凝土含气量损失的影响很大,若采用高频振捣、其含气量损失更为显著。泵送混凝土中,混凝土在泵压作用下,含气量有所降低。铁道科学研究院试验了坍落度为3~5 cm,水灰比0.65、掺AS的引气混凝土在不同捣实方法下的含气量。试验表明人工捣实的混凝土含气量为4.5%;振动台振捣的为3.4%。同时测定了振捣时间(振动台)对引气混凝土含气量的影响,其试验结果如图5-6所示。从图5-6可以看出,含气量随振捣时间的延长而减少,振捣在50s钟内其含气量变化较大,其后变化就较少。

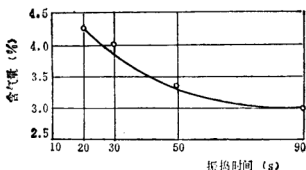


图 5-6 振动时间对含气量的影响

振捣会引起含气量的损失早已被实践所证明,因此对于要求具有高抗冻融性能的引气混凝土应严格控制振捣时间,尤其不能采用高频振捣,当然,为避免含气量损失可在配合比设计时,提高引气剂掺量以弥补振捣作业造成的含气量损失。

### 5.1.2 气泡分布状态及其影响

混凝土中气泡分布对其和易性、强度和耐久性有直接的影响,其影响程度视气泡结构,即气泡直径及其分布状态的不同而异。一般,使用优质引气剂或引气减水剂后,混凝土中的气泡呈封闭的球状,直径大多在20~200 $\mu\text{m}$ ,1 m<sup>3</sup>混凝土中含有数千亿个气泡。为了定量地表示引气剂所引进的气泡形态,采用气泡大小分布、气泡比表面积 $\alpha$ (气泡体积与表面积之比值)和气泡间隔系

数 $L$ （表示气泡间距）等来描述。一般来说，气泡愈小， $\alpha$ 值则愈大，而 $L$ 值就愈小。关于引气剂所引进气泡的规律，R.C.米伦兹曾作过如下论述：

掺引气剂混凝土硬化后的含气量比新拌混凝土大，这与水泥砂浆凝结之前小气泡转化为大气泡的空气扩散有关；

引气剂对水泥砂浆的作用效果和对混凝土的作用效果并不相同；

水泥和集料吸附气泡的程度，随着引气剂离子化的趋势而有差异；

引气剂对混凝土有缓凝作用时，易形成大气泡，即 $\alpha$ 值减小；

振动引起气泡系数的变化受引气剂离子化种类的影响，阴离子系引气剂，因振动而 $\alpha$ 值增大，非离子与阳离子系引气剂虽然受振动而 $\alpha$ 值增大，但在停止振动后立即减小， $L$ 值振动前后不变。

## 5.2 引气剂对混凝土性质的影响

### 5.2.1 对和易性的影响

引气剂和引气减水剂由于在混凝土中引进了大量微小且独立的气泡，这些球状气泡如滚珠一样使混凝土的和易性得到较大程度的改善。这种作用尤其在集料粒形不好的碎石或人工砂混凝土中更为显著。引气减水剂由于具有既引气又分散减水的双重作用，所以在不同情况下效果更佳。

水利科学研究院进行了含气量对坍落度的影响试验，试验结果如图5-7所示。

从图5-7中可以看出，随着含气量的增加，混凝土的坍落度增大；相当于每增加含气量1%，混凝土的坍落度可提高1cm。

掺引气剂的混凝土，若搅拌时间不足，拌合不均匀，由于引气剂未能充分发挥作用而导致引气量低及和易性不良等弊病；若搅拌时间适当时，引气量增大，和易性良好，并能达到预期的目

的要求；若搅拌时间过长，引气量反而减小，和易性变差。这种规律与普通混凝土相似。

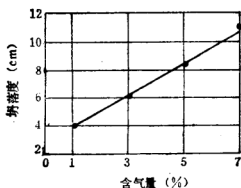


图 5-7 含气量与坍落度的关系  
( $\frac{W}{C} = 0.705$  硅酸盐水泥)

试验表明，普通混凝土和引气混凝土的停放时间与坍落度的变化相似，如图5-8所示。

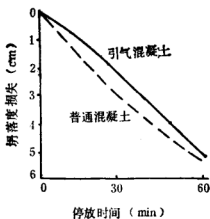


图 5-8 停放时间与坍落度的关系  
(摘自三三〇工程局试验资料)

### 5.2.2 对泌水、沉降的影响

由于引气剂及引气减水剂的引气减水作用，泌水和沉降收缩将显著减少。泌水和沉降与水泥浆的粘度有密切关系，而水泥浆

的粘度又与其微粒对引气剂的吸附及气泡在粒子表面的附着情况有关。由于气泡的存在,使整个体系的表面积增大,粘度提高,必然导致泌水和沉降的减小。因此,掺有引气剂的混凝土,由于增大了浇注物的粘度,材料的分层离析现象得到明显改善。

### 5.2.3 对凝结硬化以及力学性质的影响

掺用引气剂的水泥混凝土,其凝结时间没有多大变化。引气剂对水泥水化热的影响,与不掺者相比波动范围也不大。

在和易性及单位水泥用量相同的情况下,由于掺入引气剂或引气减水剂,可减少单位混凝土中的用水量、因而对强度发展会产生影响:若单掺引气剂,通常每增加7%含气量(水灰比不变时)其28d龄期的抗压强度将下降4~6%;掺引气减水剂时,由于减水率增大,因而其强度有所提高。当含气量一定时,混凝土强度的降低,还受集料的粒形、最大粒径和单位水泥用量等因素所制约。若粗集料的最大粒径愈大,则强度降低愈小。在贫配合比混凝土中,由引气所引起的强度降低几乎可以忽略不计。强度不降低的原因,可以认为是由于贫配合比混凝土中,水泥砂浆不足于填充集料间空隙,引入空气后相当于增大了水泥砂浆体积,使集料间空隙得到充实,从而弥补了由于引气所引起的强度降低。引气混凝土的静弹性模量普遍降低,降低的幅度大于强度的变化幅度。静弹性模量较大幅度降低的原因,归结于引入大量微细气泡的缘故。

引气作用可能加大干缩,而减水作用又可能减小干缩。一般掺引气剂后,混凝土的干缩有所增大,而掺用引气减水剂时,其基本上没有多大影响或稍有增减。

### 5.2.4 对耐久性的影响

#### 一、抗冻融性

米伦兹(Mielenz)和鲍威尔斯(Powers)等认为,要使混凝土的抗冻融性能良好,气泡间隔系数 $L$ 值最好控制在100~200 $\mu\text{m}$ (0.1~0.2mm)以下。实验表明,混凝土含气量大小与抗冻融性能密切相关。含气量与耐久性指数 $DF$ 的关系式如

下,

$$DF(\%) = \frac{PN}{300} \times 100\% \quad (5-1)$$

式中  $P$ ——相对动弹性模量,通常以60%为准。若降不到60%,则冻融循环次数持续到300次,以实测的相对动弹性模量计算;

$N$ ——相对动弹性模量达60%时的循环次数。若降不到60%,则以实际循环300次计算。

一般认为耐久性指数小于40%的混凝土抗冻融性能不良;介于40%到60%的混凝土抗冻融性能看法有异意;达60%以上的混凝土抗冻性是满意的。

在实际应用中引气的混凝土除考虑耐久性之外,还应综合兼固其和易性和强度两个方面。实验结果表明,抗压强度和单位用水量是随着含气量的增加而降低;耐久性随着含气量的加大而剧增,但含气量若超过6%时,抗冻融耐久性不再提高,反而有下降趋势。砂浆的最佳含气量为9%,相当于混凝土中的含气量为3~6%。混凝土含气量除受外加剂影响外,还随着水泥品种、粗集料的最大粒径、集料级配及混凝土的温度等因素而变化。因此,混凝土适宜含气量的选择应结合现场具体条件而定。

表5-1列出几个国家对引气混凝土适宜含气量的推荐值,供参考之用。

几个国家对引气混凝土的适宜含气量推荐值(%) 表 5-1

集料最大粒径 (mm)	中国港工 混凝土	中国铁道 混凝土	美 国 ACI	美 国 开垦局	英 国 CP	联邦德国 DIN	日 本 土木学会
15			7		6	$\geq 4$	6
20	5		6	$5 \pm 1$	5		5
25		$5 \pm 1$	5	$4.5 \pm 1$			4.5
40	4.5	$4 \pm 1$	4.5	$4 \pm 1$	4	$\geq 3.5$	
50			4	$4 \pm 1$		$\geq 3$	3.5
80	3.5	$3.5 \pm 1$	3.5	$3.5 \pm 1$			3
100		$3 \pm 1$	3	$3 \pm 1$			

工程中往往以相应的冻融次数，比较其重量损失率和强度损失率来表示抗冻融性能的好坏。表5-2为使用不同引气剂混凝土的抗冻融性能。

使用不同引气剂混凝土的抗冻融性能

表 5-2

引 气 剂		水灰比	水泥用量 (kg/m <sup>3</sup> )	含气量 (%)	冻融25次		冻融75次	
品 种	掺量 (%)				重量 损失 (%)	强度 损失 (%)	重量 损失 (%)	强度 损失 (%)
不 掺	0	0.70	276	1.6	11.4	65.0	溃散	溃散
松香热聚物	0.004	0.65		3.7	0	11.9	2.1	28.0
烷基苯磺酸钠	0.008	0.65		4.4	0.1	9.0	1.4	13.0
烷基磺酸钠	0.008	0.65		3.7	0.2	13.0	4.0	32.0
脂肪醇磺酸钠	0.012	0.65		3.6	0.5	4.0	3.6	41.9

## 二、抗渗性

混凝土拌合物由于施工工艺的要求，在搅拌时，一般总是掺入大于水泥水化所需要的水。这些过量的水在凝结、硬化过程中将产生泌水、沉降，形成通道；在硬化后期，过剩水被蒸发造成孔隙。其次，水泥水化产物绝对体积的变小，即自缩，也会造成孔隙或缝道。上述通道和孔隙，使混凝土具有一定的渗透性。提高混凝土抗渗性的措施有降低泌水性、减少游离（降低水灰比）和提高混凝土本身的密实度（堵塞通道和孔隙）。

掺用引气剂或引气减水剂等外加剂的方法简便易行，目前外加剂已成为防水混凝土工程必备的组成材料。水利科学研究院等单位的试验结果表明，在相同水灰比条件下，掺引气剂混凝土比不掺者其抗渗性有所提高；在同水泥用量条件下，掺引气剂混凝土的抗渗性有显著提高。在同配合比条件下，含气量增大，混凝土的抗渗性提高，试验结果见表5-3。

由于掺用引气剂或引气减水剂后，混凝土用水量减少，同时，泌水、沉降率降低，使混凝土内部大的毛细孔（在水泥石与集料交界面上产生，比水泥石中的毛细孔至少大数十倍）减少。同

含气量对混凝土抗渗性的影响

表 5-3

集灰比	水灰比	砂 率 (%)	含气量 (%)	坍落度 (cm)	试件最大不透水压力平均值 (MPa/kg·f/cm <sup>2</sup> )
7:1	0.75	45.0	1.3	5.5	0.13/1.3
			4.8	10.5	0.68/6.8
			9.5	14.6	0.82/8.2

时,大量微小的气泡占据着混凝土的自由空间,切断了毛细管的通道,这样能使混凝土的抗渗性得到改善。尤其是掺用引气减水剂还能使水泥颗粒有效地分散,水泥浆体内部结构得到改善,因而,抗渗性能提高显著。

### 三、抗化学腐蚀性

处于海水、含硫酸盐的地表水及地下水、内陆盐湖等环境中的混凝土、存在化学腐蚀问题。海水中含有硫酸镁,它有可能与水泥石中的游离氢氧化钙作用,生成次生石膏(硫酸钙)并有可能与水泥石中的水化铝酸钙作用,生成高硫型的水化硫铝酸钙,这种水化产物固相体积剧增,使硬化混凝土内部产生很大的膨胀力,导致混凝土的胀裂破坏。

混凝土中掺用引气剂之后,不仅能改善新拌混凝土的和易性,降低用水量和灰水比,而且也能提高混凝土的抗化学腐蚀性。但有关研究单位的试验表明,掺引气剂的作用仅表现在危害程度上的减轻,而没有质量上的改变。因为影响混凝土抗化学腐蚀性的最根本因素是水泥品种、矿物组成和灰水比。

### 四、钢筋锈蚀和混凝土碳化

目前国内常用的松香热聚物类和合成洗涤剂类引气剂,其推荐掺量仅为混凝土中水泥用量的0.005~0.03%,引气剂组分中不含氯离子,可以确定不会促进钢筋的锈蚀作用。由于引气剂能改善和易性,降低灰水比,能起减缓混凝土中性化的进程,相应地增强了对钢筋的保护作用,提高了钢筋混凝土结构的耐久性。日本的岸谷孝一教授研究了掺与不掺引气剂对混凝土中性化的影

**掺引气剂混凝土的中性化**  
(碳化深度 (mm) 及与不掺者的对比率) 表 5-4

混凝土的种类 (普通混凝土)	试 验 条 件		
	二氧化碳气体 加速碳化 6 个月	大 气 中 暴 露 5 年	室 内 保 存 5 年
不掺引气剂	10.0(100)	2.6(100)	6.9(100)
掺引气剂	3.0(30)	1.5(58)	3.3(48)
掺引气剂	6.5(65)	1.8(70)	5.3(77)
掺引气剂	4.0(40)	1.7(65)	3.3(48)

注：所列数值为混凝土的碳化深度 (mm)，括号内的数值为对比率。

响，见表5-4。

### 5.2.5 掺引气剂混凝土的变形特征

#### 一、对极限拉伸应变的影响

水利构筑物混凝土在选用外加剂时，除考虑对强度、耐久性及和易性的影响因素外，还考虑变形（包括极限拉伸应变、收缩、徐变）和水化热（温升）。水利科学研究院对混凝土的极限拉伸性能曾作了系统的试验研究。试验结果表明：极限拉伸值

$$e_p = (0.29 + 0.032R_p) \times 10^{-4}$$

或 
$$e_p = 1.28 \times \frac{R_p}{E_p}$$

式中  $R_p$ ——抗拉强度1~3.6 (MPa)；

$E_p$ ——抗拉弹性模量。

引气混凝土由于其内部增加了大量的微细气泡，变形增大，弹性模量降低，所以引气混凝土的极限拉伸应变比普通混凝土有所增大。

#### 二、对收缩的影响

混凝土收缩的主要影响因素是混凝土中的用水量，这点已被实验所证明。在相同配合比的条件下，掺用引气剂的混凝土由于引入一定量的空气，所以干缩会有所增大，但由于引入空气可改



善和易性，在相同坍落度的条件下，可以减少用水量，从而减少了由于引气增大干缩的影响。因此，实际上引气剂对混凝土干缩的影响不会太大。

松香热聚物，AS和801-2引气剂对混凝土收缩的影响，见表5-5和图5-9。由图5-9可看出，同水泥用量和同坍落度时，掺松香热聚物的混凝土其收缩值要比不掺者增大，掺801-2剂基本上没有变化。表5-5结果表明，在相同水灰比和坍落度，降低水泥用量时，掺AS剂的收缩基本上与不掺者相同。

引气剂对混凝土干缩性能的影响

表 5-5

引气剂	混 凝 土			干 缩 率 $\times 10^{-4}$ (mm/m)			备 注
	水灰比	用 水 量 (kg/m <sup>3</sup> )	水泥用量 (kg/m <sup>3</sup> )	7d	28d	90d	
不掺	0.55	188	341	1.41	1.61	2.01	普通水泥，中砂，碎石5~30mm，坍落度3~5cm，掺引气剂混凝土含气量3~5%
	0.65	189	291	2.00	2.99	2.80	
	0.75	187	249	0.60	1.34	1.86	
AS 引气剂	0.55	181	329	0.80	1.20	2.00	
	0.65	176	271	1.40	1.89	2.69	
	0.75	175	234	—	1.40	2.00	
不掺	0.55	192	350	0.60	1.20	2.00	矿渣水泥，中砂，碎石5~30mm，坍落度3~5cm，掺引气剂混凝土含气量3~5%
	0.65	188	290	—	0.80	1.60	
AS	0.55	185	336	0.80	1.60	2.00	
引气剂	0.65	174	268	—	0.80	1.39	

### 三、对徐变的影响

有关掺用引气剂对混凝土徐变影响方面，收集到的资料还不多。M.A.Ward和A.M.Nevile对引气混凝土徐变的研究结果表明：在同样的和易性和强度下，徐变基本相同，与是否存在引气无关。引气后不影响徐变和应力、应变之间的近似线性关系。也有研究表明掺用引气剂，由于引入空气而增大混凝土的徐变。

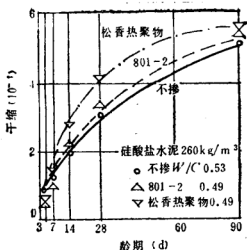


图 5-9 掺松香热聚物、801-2及不掺引气剂混凝土的收缩  
(引自水科院的试验资料)

## 5.3 引气剂的应用

### 5.3.1 应用范围

混凝土中单掺引气剂的主要作用是改善和易性与抗冻性，但由于有可能会使强度降低，所以在应用上受到一定的限制。近年来，由于外加剂技术的发展，引气剂已逐渐被引气减水剂所取代。引气减水剂的减水率较大，不仅起引气作用，还能提高混凝土的强度或节省水泥用量，因而，其应用范围正在逐渐扩大，几乎可适用于除高强混凝土以及有特殊要求以外所有各种水泥混凝土中。

### 5.3.2 注意事项

在使用引气剂前，应该参照产品说明书及有关资料，结合工地现场所使用的材料及工程要求，进行实地试配试验，然后才能确定该种引气剂能否在本工程中使用，以及确定工程中实际使用的合适剂量。

引气剂使用时，其掺加量一般都比较小（一般只有水泥用量

的万分之几），所以必须严格而准确地加以控制。为此，一般应首先将引气剂配成一定浓度的水溶液，稀释到合适浓度后，在拌合混凝土时，按所需用剂量摇匀后加入。

要求配制混凝土材料的性质、混凝土拌合物的配比以及搅拌、装卸、浇注等方面都尽可能保持稳定，使含气量的波动范围尽量减小。施工中要定时有规则地进行现场检测，严格控制含气量的波动幅度。由于近年来施工中采用高频（频率12000~19000 Hz）插入式振捣器，在强烈的振动作用下，混凝土中的气泡外溢，致使含气量下降。因此，对使用引气剂对含气量有严格要求的混凝土工程不宜采用高频振捣器密实成型，而该采用一般频率的振捣器。若工地上只有高频振捣器，那在施工时必须保持不同部位的振捣时间和振捣方法的一致。

掺用引气剂的混凝土，由于其引气量的增加，将会导致混凝土体积的增加（采用引气减水剂也是如此），因此，在配合比设计时应加以考虑。

## 第六章 混凝土调凝剂

---

调凝剂是调节水泥凝结时间的外加剂。这类外加剂对水泥混凝土的凝结时间和强度发展影响显著。有些调凝剂能促进水泥混凝土的凝结,有些则可使其变慢。调凝剂包括速凝剂、早强剂、缓凝剂等几种类型。本章主要阐述无机盐类外加剂对水泥凝聚过程的影响,同时也将涉及一些无机及有机复合外加剂的作用。

当水泥水化时,其水化反应同时在水泥颗粒众多界面上进行,并且所处的环境又是在某些介质(水泥矿物、水化物及外加剂等)存在的条件下,因而有利于胶体的形成。当溶解-水化-结晶过程发展到一定阶段,水泥-水体系就会形成大量的胶体,一般,大部分凝胶体在 $100\text{\AA}$ 以下的尺寸范围内。水化产物增多,结晶逐渐析出,以至互相啮合形成网状结构而不能自由移动。这时外观表现出失去流动性,这就是一般所说的凝结。

### 6.1 无机盐类调凝剂的作用原理

调凝剂对水泥混凝土凝结时间的影响是比较复杂的,很难用一种理论全部概括许多调凝剂的作用原理。因此,必须从它们对于水泥-水体系的作用来加以讨论。

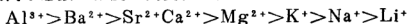
#### 6.1.1 电解质盐类对水泥-水体系凝聚过程的影响

凡对凝胶体凝聚过程产生直接或间接影响的因素,都会对水泥的凝结产生影响。水泥浆体系中电解质的类型和浓度是对双电层结构产生强烈影响的因素。胶粒的热力学电位是由定位离子的浓度来确定,一般不随其他离子浓度改变而改变。凝胶团的吸附层(紧密层)的厚度约有一层到几层离子,而扩散层则厚得多。

扩散层的厚度与溶液中离子的强度有关，若离子强度愈大，则扩散层愈薄。当扩散层厚度减薄时，胶粒的动电电位则随之降低。这种随着溶液中电解质浓度或离子强度增加而使凝胶团的扩散层厚度减薄的现象，称为电解质对扩散层的压缩作用。无机电解质盐类中高价离子能迅速地增加溶液中的离子强度，因而对扩散层有较强的压缩作用。有时，甚至可以把一部分反号离子压缩到凝胶团的紧密层中，这就导致扩散层厚度显著减薄，凝聚作用明显增强。

此外，高价离子能通过离子交换和吸附作用影响双电层结构。凝胶团外界的高价离子可以进入扩散层以至紧密层，同时又按等当量的原则，交换出低价离子。例如每个 $\text{Ca}^{2+}$ 或 $\text{Mg}^{2+}$ 离子可交换出二个 $\text{Na}^{+}$ 或 $\text{K}^{+}$ 离子，每个 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 可交换出三个一价离子。这样，双电层中反号离子电荷总量虽无变化，但离子数目却减少了，这就意味着扩散层厚度减薄，因而，其动电电位也随之降低，水泥浆体系的凝聚作用加强。与此相反，若交换离子（低价离子）的解离度大于高价离子，则经过交换后又从吸附层进入扩散层，从而吸附离子减少，扩散离子增多，由于双电层结构中扩散层增厚而动电电位提高，显示出水泥浆体的流动性增加，即对浆体起稀释作用，凝聚趋势减弱。

电解质阳离子的交换能力按其电负性（元素的原子在化合物分子中，把电子吸向自己的本领，叫做元素的电负性）的大小、离子半径及离子总数（浓度）而变化。其交换能力的顺序为：



电负性	1.5	0.9	1.0	1.0	1.2	0.8	0.9	1.0
离子半径(Å)	0.50	1.35	1.13	0.99	0.95	1.33	0.95	0.60

在相同浓度下，高价阳离子能交换出低价阳离子。若离子浓度不同，则低价阳离子（高浓度时）亦能交换出高价阳离子。

离子的解离度则与交换能力相反，在上面所列的离子中 $\text{Li}^{+}$ 最大，而 $\text{Al}^{3+}$ 最小，即Ⅰ价离子>Ⅱ价离子>Ⅲ价离子。因而，在水泥浆中若加入含有足够数量的Ⅰ价金属电解质盐类，则Ⅰ价

离子 ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$  等) 能从吸附层中交换出 II 价离子 ( $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  等), 而交换的低价离子的解离度又较高价的  $Ca^{2+}$  离子等为大, 这样又从吸附层中解离出来进入扩散层, 使胶粒的动电电位值提高, 从而水泥浆变得稀释起来, 凝结时间将有所推迟。

归纳起来阳离子对水泥浆凝聚和稀释能力的顺序为:

凝聚作用 \_\_\_\_\_ → 减弱

$Al^{3+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Li^+$

稀释作用 \_\_\_\_\_ , 增强

除阳离子外, 阴离子对水泥浆凝结的影响是不同的, 其凝聚和稀释能力的顺序为:

凝聚作用 \_\_\_\_\_ → 减弱

$SO_4^{2-}$ 、 $OH^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $CH_3COO^-$

稀释作用 \_\_\_\_\_ → 增强

总之, 影响电解质凝聚能力的最主要因素是离子的价数, 并且其凝聚能力不是与离子价成正比, 而是以更大的幅度增长; 同价的各种离子其凝聚能力实际上也不完全相同。一般来说, 它们的凝聚能力同原子序数的趋势是一致的, 即原子序数大, 其凝聚能力也强。

### 6.1.2 难溶电解质的溶度积规则

按照电解质溶液理论, 一种物质在水中溶解能力的大小, 可以用该物质 (指难溶于水中的物质) 的溶解度积 (简称溶度积) 定量描述。溶度积可用  $K_{sp}$  (或  $L$ ) 表示。

对于  $A_2B$  型难溶电解质, 其  $K_{sp}$  与平衡时离子浓度积之间的关系为:

$$K_{spA_2B} = [A_{平衡}]^2 \times [B_{平衡}]$$

$[A_{平衡}]$ 、 $[B_{平衡}]$  分别为平衡时,  $A$ 、 $B$  离子的浓度。

若某一难溶电解质, 未建立平衡时, 各有关离子浓度的乘积以  $Q_c$  表示, 如上述  $A_2B$  型难溶电解质, 其离子的浓度积为:

$$Q_{cA_2B} = [A]^2 \cdot [B]$$

$[A]$ 、 $[B]$ 分别为 $A$ 、 $B$ 离子在一定温度下某时刻的浓度。

$K_{sp}$ 与 $Q_c$ 之比可用来判断沉淀的生成或溶解，这就称为离子的溶度积规则。

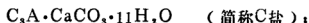
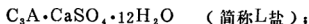
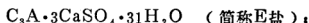
当 $Q_c > K_{sp}$ 时，沉淀（结晶）物在该溶液中析出，即产生沉淀或结晶。

当 $Q_c > K_{sp}$ 时，该溶液为不饱和溶液，无沉淀析出；若原有沉淀物存在，则沉淀物将逐步溶解。

当 $Q_c = K_{sp}$ 时，该溶液正好处于饱和状态，无沉淀析出；饱和溶液与液相中的固体存在着动态平衡。

水泥在开始水化时，由于溶液中的有关离子浓度还很低，这时的溶解速度较大，其离子的浓度积 $Q_c$ 还远远小于溶度积 $K_{sp}$ ，此时，不会产生沉淀。随着水化时间的延续，水化产物将不断增加，当达到 $Q_c > K_{sp}$ 时，则将开始有水化产物结晶生成。

不同水泥各有其不同的组成和不同的水化硬化特点，水泥石液相中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{AlO}_2^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 等离子的变化，呈现出复杂的情况。水泥中还掺加矿渣、火山灰混合材以及各种外加剂，将带入诸如 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 等离子，都将对水泥的凝固过程产生影响。一般说来，水泥的水化是一种低溶解度的固体与水反应生成更低溶解度的固体产物的反应，也就是随着水泥-水体系中液相量的消耗与之相接触的固相量的不断增加是一种凝固过程。因此，在水泥水化凝固过程中，特别是无机电解质盐类的加入（尤其在水泥水化初期）对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{C-S-H}$ 的析出成核以及钙矾石（ $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ）的形成、发展和转变，对水泥石的凝结硬化和强度发展、体积变化效应等均起着重要的作用。而 $\text{E}$ 盐只是 $\text{C}_3\text{A} \cdot m\text{Ca}(x\text{或}y)n\text{H}_2\text{O}$ 复盐系列之一，其中 $x$ 可以是 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 或 $\text{CrO}_4^{2-}$ ，则 $y$ 可以是 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 或 $\text{NO}_3^-$ 等。复盐的生成形式有：



$C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$  (简称Cl盐),

$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 2H_2O$  (简称A盐)等。

根据不同龄期,水泥石中复盐的每升毫克分子浓度,通过各复盐的离解式可换算出某一复盐的溶度积常数  $K_{sp}$  (如表 6-1 所列)。

水泥石中某些水化物的溶度积常数

表 6-1

溶 度 积	复 盐			
	$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (L盐)	$C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ (C盐)	$C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ (Cl盐)	$C_3A \cdot 3CaSG_2 \cdot 31H_2O$ (E盐)
$K_{sp}$	$1.7 \times 10^{-18}$	$1.4 \times 10^{-30}$	$1.0 \times 10^{-30}$	$1.1 \times 10^{-49}$

按表 6-1 所记载的数值, 可以认为这些复盐的溶度积顺序为: E盐 < Cl盐 < C盐 < L盐, 按难溶电解质溶度积规则, 达平衡的总趋势E盐最易生成。

## 6.2 速凝剂

速凝剂是混凝土喷锚支护工程中必不可少的一种外加剂。隧道洞库等工程中若采用喷锚支护新技术, 就可大大加快工程建设速度, 节省劳力, 节约木材和混凝土用量, 并可减少地下工程的开挖量。作为速凝剂应用的有粉状和液状两大类。国际上负有盛名的粉状速凝剂有日本产的“西古尼特”, 奥地利产的“西卡”。国产的有“红星一型、711型和782”型等速凝剂产品。

### 6.2.1 品种及组成

目前国产的速凝剂大多是粉状产品。

红星一型速凝剂, 它是由铝氧熟料(主要成分为  $NaAlO_2$ )、



碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、生石灰 ( $\text{CaO}$ ) 按重量比 1:1:0.5 的比例配制而成, 粉磨细度接近于水泥。红星一型速凝剂中, 铝酸钠占 20%, 氧化钙占 20%, 碳酸钠占 40%, 其余为无速凝作用的硅酸二钙、硅酸钠和铁酸钠等成分。

711型速凝剂: 它是由铝矾土、碳酸钠(纯碱)、生石灰按一定比例配合并烧结成铝氧烧块, 再将其与无水石膏按重量比 3:1 (铝氧烧块: 无水石膏) 共同粉磨制成。其中, 铝酸钠占 37.5%, 无水石膏 ( $\text{CaSO}_4$ ) 占 25%, 其余为硅酸二钙及中性钠盐等。

782型速凝剂: 它是由矾泥、铝氧熟料和生石灰按重量比 74.5%:14.5%:11% 的比例配制而成。其中主要化学成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  等, 其余还有少量  $\text{MgO}$  等氧化物。

此外, 还有 KR-P 型可溶性(液状)速凝剂。其中主要成分为铝酸钠、碳酸钠和适量的增强剂。

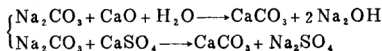
### 6.2.2 速凝增强作用原理

各种不同的速凝剂可以使水泥在数分钟内凝结, 但其作用原理不能说已定论。目前主要有以下两种观点。

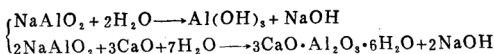
#### 一、生成水化铝酸钙而速凝

掺入“红星一型”速凝剂, 在常温下, 按水灰比为 0.40 加水搅拌均匀, 能使水泥净浆的终凝时间由 8 h 左右缩短到 7 min 左右, 并在 4 h 就能产生  $10\text{kg}/\text{cm}^2$  (1 MPa) 的抗压强度。显然, 速凝剂与水泥中的某些矿物组分, 在水化初期就发生化学反应。红星一型的研究者认为, 加入该类速凝剂能消除水泥中石膏的调凝作用。速凝剂各组分之间以及这些组分与水泥中的石膏之间将发生下列化学反应:

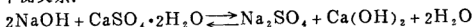
生成溶解度更低的盐类:



铝酸盐水解, 并进行中和反应:



在反应过程中产生的NaOH会与水泥中的石膏之间建立以下平衡关系:



掺有红星一型速凝剂的水泥之所以能迅速凝结, 获得较高的早期强度, 而后期强度则比不掺者低的根本原因, 就在于水泥石的内部结构产生了变化。即水泥粉磨过程中所加入的石膏, 在水化初期就与速凝剂的反应生成物NaOH作用并生成过渡性的产物 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 使水泥浆中可溶性石膏的浓度明显降低, 此时, 水泥中的矿物组分 $\text{C}_3\text{A}$ 就迅速进入溶液, 析出六角板状的水化产物 $\text{C}_3\text{AH}_6$  (进而生成 $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ), 原来石膏所起的缓凝作用丧失, 从而导致水泥浆体的迅速凝结, 水化热的大量释放。另外, 掺红星一型速凝剂的水泥石后期强度与不掺者相比偏低的原因, 可认为是由于水化初期形成不太坚固的铝酸盐结构,  $\text{C}_3\text{S}$ 的水化受到一定的抑制和水泥石内部结构中缺陷存在等原因, 但随着水化龄期的延续, 水泥石的强度还是在继续缓慢增长的。

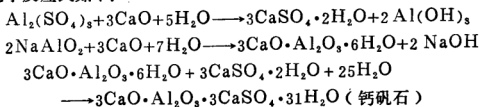
## 二、生成高硫型水化硫铝酸钙 (钙矾石) 而速凝

目前, 速凝剂虽已较广泛应用于喷射混凝土中, 但数十年来其产品的更新方面进展甚微, 存在一些急需解决的问题。如耗碱量高; 碱腐蚀性强; 所喷混凝土后期强度增值低; 一次喷层薄、回弹率高等缺点。为改变上述不足, 长沙矿山研究院、上海硅酸盐制品厂在同济大学等单位的协作下研制成一种新型的复合硫铝酸盐速凝剂 (简称782型速凝剂)。该种速凝剂应用于平巷、竖井及洞库等工程中, 具有其他类速凝剂速凝、早强等特点, 并较好地克服和改善了其他类速凝剂产品的缺点, 因而受到应用部门的好评。

通过对此类速凝剂水泥石的x射线衍射图谱、差热分析、粉末岩相、电子显微镜以及化学和物理力学性能的测试结果综合分析, 得出掺与不掺该种速凝剂的水泥石试样, 其水化过程及强度

发展规律等有着显著的差别。掺有该种速凝剂的水泥试样，加水后迅速形成大量的钙矾石，钙矾石向单硫型水化硫铝酸钙（即L盐）转化也比未掺者来得早；其次，水泥中硅酸盐组分的水化速度也快，尤其在水化初期即已有C-S-H凝胶形成，但随其龄期的延续，硅酸盐组分的水化速度逐渐减慢。

经 $\alpha$ 射线等分析，该种速凝剂中的主要组分为 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{NaAlO}_2$ 、 $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ 等。此类速凝剂掺入硅酸盐水泥后，在水泥-速凝剂-水体系中， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等电解质的解离，以及水泥粉磨过程中所加石膏的溶解，使水化初期溶液中的硫酸根离子( $\text{SO}_4^{2-}$ )浓度骤增并与溶液中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等组分急速反应，迅速生成微细针柱状的钙矾石及中间产物次生石膏，这些新生晶体的增长、发展，在水泥颗粒间交叉连生成网络状结构而呈现出速凝。同时，速凝剂中的铝氧熟料（主要成分为 $\text{NaAlO}_2$ ）及石灰，不但提供了有利于生成钙矾石等水化产物的有效组分，并且在加水初期就产生强烈的放热反应，为整个水化体系提供 $40^\circ\text{C}$ 左右的反应温度，促进了水化产物的形成和发展。试验表明，掺入水泥重量6%的782型速凝剂后，水泥净浆的初凝时间由7h降至2~3min，终凝时间由8h 40 min降至3~5min。其化学反应式如下：



对水泥石的强度发展起主要作用的是 $\text{C}_3\text{S}$ ，其次是 $\text{C}_2\text{S}$ 和 $\text{C}_4\text{AF}$ ，而 $\text{C}_3\text{A}$ 主要在水化早期有影响。因此， $\text{C}_3\text{S}$ 水化速度和水化程度对水泥石的强度发展产生决定性的影响。由于在水化初期，溶液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等组分结合成钙矾石，因而液相中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度明显下降。这就促进了硅酸盐组分的水解，促使 $\text{C}_3\text{S}$ 水化产物C-S-H凝胶的提前形成，因而水泥石早期强度提高。与此同时，钙矾石的形成和发展也必然对水泥石早

期强度的发展产生有利的影响。

水泥石后期强度的进一步发展，除了与水泥中各主要矿物进一步水化有关外，还与所形成的水泥石结构有着直接的关系。复合硫铝酸盐型速凝剂的掺加，使水泥浆体过早地形成结晶网络结构，这在一定程度上会阻碍水泥颗粒的进一步水化。其次，钙矾石向单硫型水化硫铝酸钙转化，也会使水泥石的内部空隙增加。这些因素都会使水泥石后期强度增长的速率受到影响。宏观试验的结果如表6-2所列。

凝结时间及抗压强度

表 6-2

速凝剂掺量 (%)	凝 结 时 间		水泥净浆试件抗压强度 (MPa)					
	初 凝 (h:min)	终 凝 (h:min)	4h	1d	3d	7d	14d	28d
0	7:00	8:40	—	6.0	18.8	36.4	52.3	62.4
6	0:02	0:04	1.3	10.7	27.0	36.9	46.5	53.0

掺有782型速凝剂的水泥石、龄期3d后强度增长速率虽然有所减慢，但还有规律地持续增长并未发现有任何倒缩现象。

### 6.2.3 速凝剂对混凝土性质的影响

#### 一、对强度的影响

掺有速凝剂的混凝土，由于其水泥石的结构与不掺者有显著不同，早期水化生成物的强度较硅酸盐水化物的强度要低；速凝剂不仅加速了硅酸盐组分的水化，同时也促进了C<sub>4</sub>AF组分的水化，所出的水化铁酸钙胶体包裹在C<sub>3</sub>S组分的表面上，起抑制C<sub>3</sub>S进一步水化的作用；其次，水化产物内部晶型的转化，将产生一定的缺陷或空隙增加，均有可能导致水泥石后期强度偏低。一般，掺速凝剂的混凝土龄期7d的强度与不掺者相近，7d后的低于不掺者。

## 二、对干缩的影响

掺速凝剂后,一般其干缩率有增加的趋势。混凝土产生干缩的主要原因在于其内部孔隙水蒸发时引起凝胶体失水而产生紧缩,以及游离水分蒸发而使混凝土内部产生体积收缩。因此,凝胶体的数量及其性质对干缩起主要作用。掺加速凝剂的混凝土,其水泥用量较普通混凝土多,砂率也大,故最终的干缩要比普通混凝土大。另外,掺加速凝剂的混凝土由于初期干燥蒸发水分较少,并具有较好保水性能,所以使其受到的毛细管作用力更大,干缩值还可能更大些。

掺有速凝剂的混凝土往往在干燥环境下会收缩,而在潮湿或水中条件下会膨胀。在水中养护时,其膨胀率可在 $0.02\sim 0.10\%$ 之间,而在空气中养护时,其干缩变形则较不掺者有所增加。为此,掺有速凝剂的混凝土,成型后应放置在潮湿条件下养护,这对于减小干缩将有很大作用。

## 三、其他影响

混凝土的抗渗性与其内部孔隙及结构状况有关。掺加速凝剂的混凝土由于施工操作不便的原因,匀质性较差,因而其抗渗性的波动幅度较大。掺有速凝剂的混凝土龄期14d后的抗渗性相当差,这主要是由于速凝剂中的盐类阻碍了水泥矿物水化作用的结果。

掺速凝剂混凝土的一系列力学性质,如弹性模量、泊松比、抗剪强度、粘结力等均有所降低。对上述因素,在混凝土工程设计时应加以考虑。

### 6.2.4 速凝剂的应用

使用速凝剂时,须充分注意对水泥的适应性,正确选择速凝剂的掺量并控制好使用条件,特别是水灰比。

在喷射混凝土中如何掺入速凝剂,则应该由工艺条件来确定。用干法喷射混凝土施工时,当水泥、粗细干集料加料时,同时加入粉状速凝剂,经过压缩空气运送这些物料时就可将它们搅拌均匀。粉状速凝剂也可用于湿法喷射中,但须在喷嘴处以压缩气流形式加入,而不能直接加到湿式喷射机或泵内。液状速凝剂在

喷射时先溶解于水中，在干喷射时用水适量稀释后，借助水泵或风压在喷嘴处加入，因而它易于做到使速凝剂掺入均匀。

速凝剂可使水泥混凝土在很短时间内就凝结，因而速凝剂主要用于喷射混凝土或喷射砂浆工程中，它能使喷出的物料在被喷物的表面上粘住而不掉下来，凝结后即已成型。此外，在堵漏、修补等抢修工程中也常常使用。在一般混凝土工程中不必使用速凝剂。

## 6.3 早强剂（加速剂）

配制混凝土早强剂的要求是：早期强度提高显著，凝结不应太快；不得含有起降低后期强度及破坏混凝土内部结构的有害物质；对钢筋无锈蚀危害（用于钢筋混凝土及预应力钢筋混凝土的外加剂）；资源丰富，价格便宜；便于施工操作等。

### 6.3.1 早强剂的分类

早强剂的种类繁多，按其化学成分可分为无机盐类、有机物类、无机和有机复合的复合早强剂等三大类。

#### 一、无机早强剂

无机早强剂主要是一些盐类，可分为氯化物系、硫酸盐系等。氯化物系中用得较多的有氯化钠( $\text{NaCl}$ )、氯化钙( $\text{CaCl}_2$ )等，硫酸盐系中有硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )等；此外，还有亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ )、硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 以及铬酸盐等。

#### 二、有机早强剂

有机早强剂有三乙醇胺、三异丙醇胺、甲醇、乙酸钠、甲酸钙、草酸锂及尿素等。

#### 三、复合早强剂

除了以上两类早强剂单独使用外，工程中往往采用复合早强剂。复合早强剂一般具有显著的早强效果和一定的后期增强作用。

### 6.3.2 氯化钙早强剂

$\text{CaCl}_2$ 是众所周知的促凝早强剂，它作为外加剂使用比大多数其他外加剂有更长的历史。 $\text{CaCl}_2$ 对水泥起促凝早强作用的主要原因是 $\text{CaCl}_2$ 能与溶液中的可溶性 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO}$ 结合，迅速形成 $\text{Cl}$ 盐。相对于 $\text{CaCl}_2$ 来说，硅酸钙的溶解度是很低的。硫酸钙在室温条件下，溶解度仅约 $2\text{g/l}$ ，并明显受到溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度的制约，但 $\text{CaCl}_2$ 对于水则具有更大的亲和力，它在水中的溶解度为 $745\text{g/l}$ （相当于硫酸钙的372倍）。若混凝土中的水灰比为0.50，当掺加 $\text{CaCl}_2$ 为水泥重量1%时，液相中 $\text{CaCl}_2$ 的浓度将达到 $20\text{g/l}$ ，因此，足够量的 $\text{Cl}^-$ 将能迅速形成 $\text{Cl}$ 盐。若 $\text{CaCl}_2$ 掺量达4%时，其水泥浆能在4min内达终凝，可当作速凝剂使用。

氯化钙对混凝土许多性质的影响，工程界和学术界均存在明显的分歧甚至争议。例如，在一些国家氯化钙被禁止使用，同时在另一些国家如苏联，却在提倡掺较大剂量的氯化钙及氯化钠。在其他一些国家如加拿大和美国，允许使用氯化钙，但须采取一定的预防措施。

#### 一、氯化钙与混凝土的性质

掺加氯化钙可提高混凝土的某些性能，但也对其他一些性质起有害的作用（表6-3）。

氯化钙作为混凝土外加剂最重要的用途是缩短初终凝时间及加速混凝土的硬化。因而在冬春寒冷季节可缩短混凝土的养护周期，提前拆模，提前使用及加快预制场地的周转。氯化钙不同掺量对水泥净浆初终凝时间的影响如图6-1所示。如图6-1所示，增加氯化钙掺量可缩短凝结时间。然而过量时，就会出现非常快的凝结甚至速凝，应加于避免。

不同水泥制成的混凝土，若掺加适量氯化钙，其早期强度都有明显增加，但增加的幅度受水泥细度、矿物组成等不同而有差异。

掺氯化钙混凝土在常温养护条件下强度发展较快，在低温条

混凝土受氯化钙外加剂影响的若干性质

表 6-3

序号	性 质	一 般 性 质	备 注
1	凝 结	初凝及终凝均缩短	ASTM标准要求初凝及终凝时间至少比基准混凝土提前1h
2	抗压强度	显著提高最初3d的抗压强度 (提高30~100%)	ASTM要求3d至少为基准混凝土的125%。6~12个月, 只要要求达基准混凝土的90%
3	抗拉强度	28d稍降低	
4	抗弯强度	7d约降低10%	随原材料及养护方法而变化, 28d降低更多
5	水化热	24h内约增加30%	在更长时间内的总发热量几乎与基准混凝土相同
6	抗硫酸盐侵蚀	降 低	这可以用抗硫酸盐水泥及适当掺加些引气剂来克服
7	碱-集料反应	加 剧	可以用低碱水泥或火山灰质材料加以控制
8	锈 蚀	如采取适当预防措施, 在普通钢筋混凝土中无问题。 $\text{CaCl}_2$ 掺量不应超过1.5%, 保证适当保护层厚度。不应用于含不同金属的混凝土以及有可能用不同型号水泥处	在预应力混凝土中或含不同金属的混凝土中, 不应使用 $\text{CaCl}_2$ 外加剂。某些规范不准用于钢筋混凝土
9	徐变及收缩	增 大	
10	体积变化	增加0~15%	
11	抗冻融破坏	早期抗冻性改善	后期可能降低
12	不透水性	早期改善	
13	弹性模量	早期增加	长期几乎与基准混凝土相同
14	泌水性	减 小	



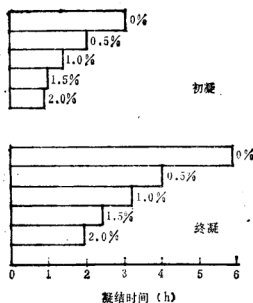


图 6-1 氯化钙不同剂量对水泥浆体初凝和终凝时间的影响

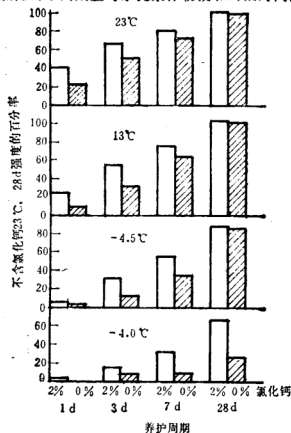


图 6-2 在不同温度条件下，氯化钙对混凝土强度增长的影响

件下养护，其强度增长的百分率更高（图6-2）。

有确凿的数据表明，含氯化钙混凝土比不含者有更大的收缩，特别在养护的早期。较高的收缩可能是由于含氯化钙混凝土水化程度较高所引起的。因掺加氯化钙导致水泥浆体表面积、孔隙率、绝对密度以及层间结构的变化，所以有理由认为有氯化钙存在时，徐变及收缩值应增加。

## 二、氯化钙与钢筋锈蚀

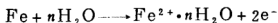
在钢筋混凝土中使用氯化钙须考虑的重要问题之一是它可能对钢筋的锈蚀有促进作用。目前不仅对氯化钙用于钢筋混凝土是否合适有不同看法，而且对钢筋锈蚀过程细节的认识也相当不一致。

在普通钢筋混凝土中，水泥浆体的碱性环境（ $\text{pH} \geq 12$ ）可保护埋置的钢筋不受锈蚀。然而，在含有氯化钙的混凝土中，这层碱性保护膜往往不能保持良好的效果。混凝土中钢筋锈蚀通常属于电化学腐蚀，当混凝土保护层被中性化或使用水泥的碱度很低时，钢筋处于低碱介质或中性介质中，同时环境中又存在氧和水分，这样，这层钢筋表面的钝化保护膜有可能破坏，锈蚀作用加剧。氯化钙中含有促进钢筋锈蚀的氯离子，同样会破坏钝化膜和促进钢筋锈蚀。

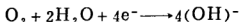
混凝土中钢筋的表面存在着阳极区和阴极区。

阳极过程：电子迅速跑向阴极，同时金属产生离子化过程，

即



阴极过程：氧被极化，透过混凝土保护膜层而到达钢筋表面，并生成氢氧根离子，即



阳极过程生成的 $\text{Fe}^{2+}$ 和阴极过程生成的 $(\text{OH})^-$ 在电介质溶液中不断扩散相遇在钢筋表面上生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，若再继续氧化，则转化成疏松状态的铁锈，由于体积膨胀产生的压力，导致混凝土产生裂纹。这种循环作用招致钢筋混凝土中的钢筋严重的

锈蚀。与某些研究者和使用者的看法相反，认为不是所有加入的氯化钙都会引起钢筋锈蚀，只有可溶性的氯化钙才影响锈蚀。氯化钙易溶于水，但一部分所加入的氯化钙与铝酸钙及铁酸钙相反应生成不溶于水的含氯化合物。

混凝土中的含氯量来源于水泥、集料、水和外加剂。因此混凝土中的含氯量限值的规定应是混凝土内含氯总量（一般以占混凝土中水泥重量的百分率表示）。

引起钢筋锈蚀发生的最小含氯量目前尚未确定，有人建议锈蚀极限值为 $0.20\% \text{Cl}^-$ （水泥基）。这个数字建立在用湿法化学分析萃取，氯化钙总量约75%以游离氯化钙存在这一假设基础上的。在计算时应将集料中存在的氯化物考虑在内。氯化物含量超过临界值并不意味着锈蚀将自动开始，还取决于水分和氧是否到达钢筋表面。

预应力混凝土比普通钢筋混凝土对钢筋的锈蚀更为敏感。含少量氯化钙的蒸养预应力混凝土最后要锈蚀，因此，在预应力混凝土中对氯盐更要严格限制其临界值或不许使用含有氯化物的外加剂。

几个国家对氯盐限值的规定

表 6-4

结构分类	中 国 GBJ10-65	美 国 ACI	英 国 BS	联邦德国 DIN	日 本 JASS
预应力 钢筋混凝土	不得掺入	0.06%	0.06%	0.02%	0.02%
处于露 天的钢筋 混凝土	不得掺入	接触氯盐的 限值0.10%， 不接触氯盐的 限值0.15%	0.50% (试验结果的 95%，限值应 在0.35%以内)	以保证 钢筋不受 锈蚀为准	0.20~0.30%

我国在GBJ10-65中规定处于露天的钢筋混凝土和预应力钢筋混凝土结构中不得掺氯化钙，但对于混凝土中氯离子的允许限

量未作明确规定。某些国家标准中，如美国ACI和英国BS等国家标准中对氯化物的掺入量和混凝土内氯盐限值都作了明确规定（表6-4）。

为了防止氯化钙对钢筋的锈蚀，氯化钙早强剂一般与阻锈剂复合使用。常用的阻锈剂有亚硝酸钠（ $\text{NaNO}_2$ ）等，亚硝酸钠能在钢筋表面生成一层保护膜，起抑制钢筋的锈蚀作用。

### 6.3.3 三乙醇胺复合早强剂

通过试验表明，1%亚硝酸钠（ $\text{NaNO}_2$ ），2%二水石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）和0.05%三乙醇胺 $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]$ 所配制成的复合外加剂，不但对混凝土具有显著的早强效果，并且具有一定的后期增强作用（表6-5）。

掺三乙醇胺复合早强剂混凝土的强度发展

表 6-5

编 号	早 强 剂 掺 量 (%)			不同龄期抗压强度 (MPa)			达70%基 准混凝土 强度所需 时 间
	$\text{NaNO}_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$	3d	7d	28d	
1	0	0	0	95		276	大于8d
2	1	2	0.05	137	196	309	小于7d

注：水泥用量 $309\text{kg}/\text{m}^3$ ， $\frac{W}{C} = 0.55$ ，425号普通水泥，

水泥：砂：石=1：2.10：4.08。采用标准养护。

微量的三乙醇胺不改变水泥的水化生成物，却能加速水泥的水化速度，为此，可以说三乙醇胺在水泥水化过程中起着“催化”作用。亚硝酸盐和硝酸盐都能与 $\text{C}_3\text{A}$ 生成络盐——亚硝酸盐和硝酸铝酸盐，对混凝土的早期强度及防止钢筋锈蚀等方面均起着好的作用。二水石膏的加入，使水泥浆体系中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的浓度增加，为较早较多地生成钙矾石创造了条件，这对于水泥石早期强度的发展起着积极的作用。

### 6.3.4 硫酸盐复合早强剂

目前我国硫酸盐复合早强剂的发展非常迅速,已通过技术产品鉴定并投入大批量生产的该类产品不下几十种之多。投产最早、使用量最大的要数NC早强减水剂和H型早强减水剂(简称H剂)等。现以H剂为例,作如下论述。

H剂是由硫酸钠、矾泥、粉煤灰及木钙减水剂等组分复合配制而成,其化学成分如表6-6所列。

H 剂的 化 学 成 分

表 6-6

成 分 产 品 名 称	氧 化 物 (%)								烧失量 (%)
	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	
H 剂	1.64	—	0.25	12.35	26.54	12.50	1.0	28.98	8.25

#### 一、凝结时间及强度

掺3% H剂水泥浆的凝结时间如表6-7所列。

水 泥 浆 凝 结 时 间

表 6-7

编 号	初 凝 时 间 (h:min)	终 凝 时 间 (h:min)	减 水 率 (%)
S	2:37	7:35	0
SH	1:46	5:49	10

注: S及SH分别指矿渣水泥和掺3% H剂的矿渣水泥试样。

由表6-7可见, 掺3% H剂后, 水泥初凝时间提前51min, 终凝时间提前1h36min。

水化放热速率采用微量热计测定, 其结果如图6-3所示。

由图6-3可见, 掺H剂后, 水泥的水化放热速率加快。在不减水的条件下, 由于木钙减水剂所起抑制水泥水化的作用, 使诱导期延长, 初凝时间推迟至(B)点, 但随着无机电解质的解

离，溶液中某些离子，如 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{OH}^-$ 等离子浓度不断增加，凝聚作用逐渐占主导地位，以致提前终凝，第二放热峰提前出现。但在减水8%的条件下，由于一开始凝聚作用强于木钙减水剂抑制水泥水化的作用，故诱导期提前结束，初、终凝均有所提前，第二放热峰更是提前出现，这与凝结时间测定的结果相吻合。

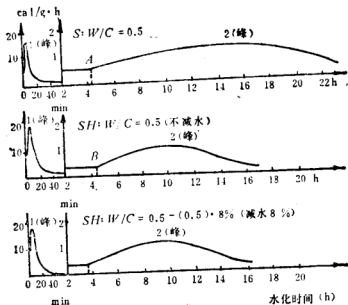


图 6-3 水化放热速率曲线

砂浆及混凝土的强度测定结果如表6-8和6-9所列。

由表6-8及6-9可见，砂浆或混凝土中掺入3% H剂后，均具有明显的早强效果，龄期28d的强度仍有所提高。

## 二、水泥石结构

水化3d及28d的水泥石孔分布曲线与总孔隙率情况如图6-4和表6-10所示。

从图6-4和表6-10可见，在相同龄期下，掺H剂试样的总孔隙率比不掺者低，最可几孔径向小孔方面偏移，其中龄期3d的最可几孔径由 $750\text{\AA}$ 降至 $300\text{\AA}$ ；龄期28d的最可几孔径由 $300\text{\AA}$ 降至 $166\text{\AA}$ 。

各龄期砂浆的强度

表 6-8

编 号	强 度	龄 期 (d)			
		2	4	7	28
S	抗折强度 (MPa)	2.2/100	4.2/100	5.6/100	7.7/100
	抗压强度 (MPa)	11.2/100	20.1/100	28.4/100	50.7/100
SH	抗折强度 (MPa)	3.9/178	6.3/152	7.3/130	9.2/120
	抗压强度 (MPa)	19.1/171	30.7/153	36.8/130	52.3/113

注：1.胶砂比为1:2.5的软练砂浆。

2.表中分子为强度值，分母为相对强度比(%)。

各龄期混凝土的强度

表 6-9

编 号	坍 落 度 (cm)	各龄期抗压强度(MPa)/强度比(%)			
		2d	4d	7d	28d
S	1.5	16.0/100	20.0/100	26.7/100	37.4/100
SH	1.0	24.7/154	30.7/153	32.0/120	41.9/112

注：(1)S组配比C:S:G:W/C = 1:1.44:2.67:0.45。

(2)SH组配比C:S:G:W/C = 1:1.46:2.71:0.43。

(3)水泥用量:20kg/m<sup>3</sup>。

(4)25°C左右自然养护。

从试样的扫描电子显微镜照片中观察到，龄期3d掺有H剂的水泥石中，钙矾石生成数量多，其针柱状钙矾石晶体互相交叉连生，而不掺H剂者，钙矾石数量较少并伴随有一定数量的氢氧化钙层状晶体存在。龄期28d掺有H剂的试样中，钙矾石的数量比前期减少并往往与C—S—H凝胶等水化产物混杂在一起，水泥石结构较致密，而不掺H剂者，钙矾石已很少见，可见在氢氧化钙晶体上面覆盖了不少C—S—H凝胶，并有较明显的缝隙存在(图6-5)。

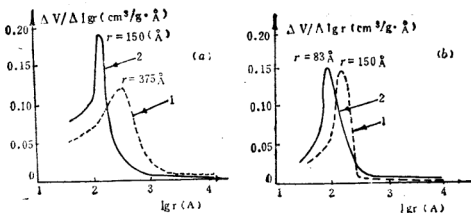


图 6-4 水泥石孔隙分布曲线  
(a) 水化龄期3d, (b) 水化龄期28d  
1—不掺H剂的试样, 2—掺3% H剂的试样

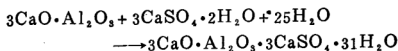
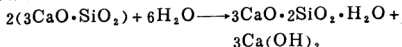
水泥石总孔隙率情况

表 6-10

龄 期 (d)	H剂掺量 (%)	水 灰 比	减 水 率 (%)	总 孔 隙 率 (%)
3	0	0.280	0	13.71
	3	0.258	8	11.29
28	0	0.280	0	9.17
	3	0.258	8	7.77

### 三、早强机理及对强度发展的影响

水泥混凝土的早期强度通常取决于水泥矿物中硅酸盐组分（主要是 $C_3S$ ）和铝酸盐组分（主要是 $C_3A$ ）的水化速度。在有石膏存在的条件下， $C_3S$ 和 $C_3A$ 的水化反应按如下方程式进行：



当掺有H剂后，H剂中的主要组分 $Na_2SO_4$ 与液相中的 $Ca(OH)_2$ 产生如下反应：



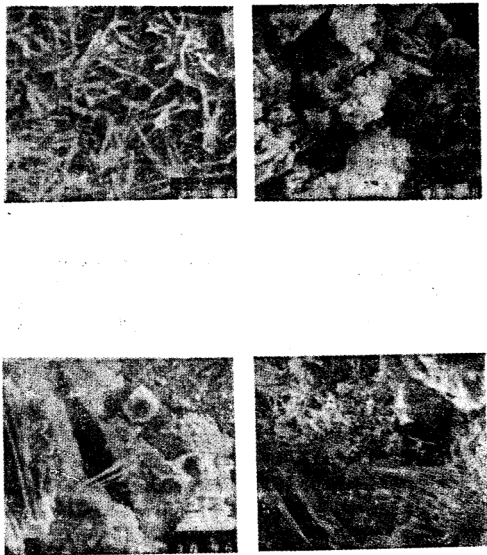
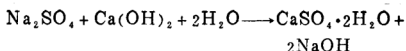


图 6-5 水泥石试样电子显微镜形貌观察照片  
 (a)、(c) 水化3d及28d掺H剂矿渣水泥的水泥石形貌；(b)、(d)  
 水化3d及28d矿渣水泥的水泥石形貌



在上述反应过程中所生成的次生石膏要比制造水泥球磨过程中加入的石膏更易和C<sub>3</sub>A反应生成钙矾石。同时，矾泥中的硫酸铝与液相中Ca(OH)<sub>2</sub>的反应是一种不需要C<sub>3</sub>A存在也能生成钙矾石的反应，即  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{Ca}(\text{OH})_2 + 25\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ 。

上述诸反应均需消耗氢氧化钙，使整个液相体系中的Ca<sup>2+</sup>浓度下降而硅酸根离子浓度相应增加，使C<sub>3</sub>S包覆层内外离子的浓度差增大，渗透压增加，致使包覆膜破裂，从而大大加速了C<sub>3</sub>S矿物的早期水化速度。这个分析与掺入H剂后所测得的凝结时间提前，水化速率加快等测定结果是一致的。与此同时，随着C<sub>3</sub>S水化速度的加快，C—S—H凝胶显著增多，也有利于早期强度的发展。

掺入H剂后，水泥在水化初期就形成较多的针柱状钙矾石晶体，并不断发育彼此交叉搭接，使水泥浆体内形成一个初始骨架。随着水化的不断进行，C—S—H凝胶和其他水化产物逐渐填充孔隙，这些微细纤维状凝胶体互相交织成网络结构，起了不断加固初始骨架的作用，使水泥石的早期强度明显提高。

至于H剂对矿渣水泥的增强效果更为显著的原因可认为是：H剂使液相处于较高的碱性状态并存在着硫酸盐，因而增强了对矿渣水泥中含量较高的玻璃体“潜在”活性的激发。

水泥石后期强度的发展，除了与各主要矿物进一步水化相关外，还与水泥石的结构与内部缺陷情况有着直接的联系。掺入H剂后，水泥在水化早期就形成较多和牢固的水化产物并包裹在水泥颗粒表面，因而增大了水渗入颗粒内部的阻力，水泥的水化速度将逐渐有所减慢，强度增长的幅度也随之降低。其次，由于掺入H剂后早期水化产物的结晶网络骨架形成较快，导致结构缺陷有所增加，这也会影响到后期强度增长的幅度。但由于H剂中含有对水泥石起补偿强度作用的组分，所生成铝胶之类的产物填充

于水泥石结构的孔隙中，因而水泥石的后期强度仍有一定幅度的增长。

H剂的各组分在单独掺入混凝土中时，只能起各自单一的作用，例如木钙减水剂可起到改善新拌混凝土的和易性或降低水灰比的作用，因而有利于强度发展。但由于它对水泥有缓凝和减水率较低等原因，其强度增值，尤其是早期强度的发展受到限制；若单掺硫酸钠，使液相中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度增加，碱性增强，因而加速了水泥矿物中硅酸盐组分的水化，使早期强度有所提高，但由于整个体系的分散性差，水泥质点分布不均匀，造成水泥水化产物生长条件较差，也就必然会影响到混凝土后期强度的发展。而掺入多种组分复合的H剂后，各组分间可以取长补短，其不利因素可得到一定程度的弥补，混凝土的其他各项物理力学性能均可有不同程度的提高，尤其是抗渗性能提高的幅度较大。总之，由于复合效应使整个体系中的水化产物能较充分地生长，早期水化产物增多；水泥石与集料界面的结合较为紧密，提高了混凝土中最薄弱环节（界面）的粘结强度，从而使水泥石的整体结构强度得到提高；另外，由于掺入H剂后，各龄期中氢氧化钙晶体数量的减少，水化硅酸盐产物增多，这也有利于水泥石强度的发展。

### 6.3.5 硫酸盐类早强剂对混凝土性质的影响

正确选用早强剂的品种和掺量，一般可以确保混凝土的质量。某些早强剂，若掺量偏大时，会使混凝土的后期强度低于基准混凝土。水泥中硫酸盐类早强剂掺量不同，其对水泥凝结时间的影响也就不同。当水泥中 $\text{C}_3\text{A}$ 矿物含量较低和 $\text{C}_3\text{A}$ 与石膏的比值较小时，硫酸盐（ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 等）均能对水泥的凝结时间起一定的延缓作用（尤其是硫酸盐掺量低于水泥重量0.3%时）。掺加足量的硫酸盐能加速水泥的凝结硬化作用并可激发水泥混合材中玻璃体的潜在活性，因而对火山灰质水泥和矿渣水泥的增强作用效果更为显著。

硫酸钠及其复合外加剂对水泥混凝土的早强作用已被人们所

确认，但关于它对混凝土长期性能的影响，学术界的看法尚不一致，有待展开深入的研究。有些学者指出，硫酸钠对混凝土的长期性能会有不同程度的不良影响，即认为在水泥凝结、硬化一定时间后，若硫酸盐与水泥水化产物（水化铝酸盐）继续反应生成相当数量钙矾石的话，将会产生体积膨胀，从而导致混凝土耐久性和强度的降低；若混凝土所用集料中含有活性二氧化硅的话，就更易促使碱—集料反应的产生，从而导致混凝土的破坏；另外，易使混凝土表面析白起霜和增加混凝土的导电性等。因此，对于硫酸钠的使用必须加以适当的限制或采取相应的有效措施，以确保达到预期的技术经济效果和混凝土结构物的长期稳定可靠。

混凝土中掺入硫酸钠，所引起的硫铝酸盐的反应程度主要取决于硫酸钠的掺量和细度、水泥的品种及其矿物组成等因素。因此，硫酸盐的总含量（折合成 $\text{SO}_3$ ）若不超过水泥重量的4%时，不会由于发生有害的硫铝酸盐反应，而引起混凝土的强度和耐久性的降低。例如，若某种水泥中的 $\text{SO}_3$ 含量为2.5%，当硫酸钠的掺量为2%（折合成 $\text{SO}_3$ 含量为1.13%），此时，水泥中 $\text{SO}_3$ 的总含量为3.63%，还是低于标准中规定的4%。因此，不会发生有害的硫铝酸盐反应。所以一般将硫酸盐早强剂的掺量控制在水泥重量的0.5~1.5%为宜。然而，在某些情况下，为达到早强或防冻害等方面的要求，可采取硫酸钠与减水剂复合使用，选用矿渣水泥，则硫酸钠的掺量还可适当增加。

混凝土中掺硫酸钠后，由于增加了混凝土内液相中的碱性，因此当集料中含有活性二氧化硅时，就会促使碱—集料反应的发生。为了避免这种危害的发生，对处于潮湿或露天环境中的混凝土结构物，若集料中含有活性二氧化硅等成分时，不应使用硫酸钠作为外加剂。山东省建研所高级工程师周惠南同志通过实验证明，碱盐加入水泥混凝土中，与加入 $\text{NaOH}$ 一样，会引起含有活性二氧化硅的集料产生碱—集料反应。当活性集料（蛋白石等）的混入量不超过5%时，硫酸钠复合剂的危害主要表现为混

凝土开裂（特别是处于露天、潮湿环境条件下的混凝土），因而对防止混凝土中钢筋的锈蚀和对结构物的耐久性等均会带来不利影响，但对于混凝土抗压强度的危害并不严重。这主要是由于硫酸盐复合剂提高了混凝土的强度，补偿了膨胀反应所造成的强度损失。

混凝土表面析白起霜是指在混凝土硬化过程中水泥石内部可溶性化学成分 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等被水溶解后，随着水分的蒸发向外扩散，在混凝土表面析出呈霜状的白色结晶体的现象。这些白色结晶体非均匀地附着在混凝土的表面，影响混凝土表面装饰层与底层的粘结，有损于建筑物表面的美观。混凝土表面析白起霜与混凝土的水灰比、硬化速度、养护方式、外加剂等因素有关。一般，析白起霜在冬季温度、湿度较低时最易发生。当使用硫酸钠作为外加剂时，由于增加了可能形成白霜的可溶性盐类，且硫酸钠在低温条件下溶解度较低，因此，就会明显地增加混凝土表面析白起霜的可能性，尤其在硫酸钠掺量较高时更甚。为此，对于表面装饰有较高要求的混凝土，硫酸钠掺量为水泥重量的1%以下为宜。如果处于较易产生析白起霜的不利条件下，那么在表面有较高装饰要求的混凝土中，不掺硫酸钠外加剂为宜。

在一般情况下，当硫酸钠的掺量不高时（如为水泥重量的2%以内），可以认为对于钢筋及金属预埋件没有促进锈蚀的危害。为慎重起见，对于处在高温、高湿、干湿循环或有氯盐等侵蚀性介质作用下的预应力钢筋混凝土结构物，以及采用高强钢丝等特殊钢材配筋的先张法预应力结构和后张法孔道灌浆中，不单独使用硫酸钠外加剂为宜。

采用硫酸钠干粉单掺时，应预先将硫酸钠仔细过筛，防止团块混入，并应适当延长搅拌时间。若以水溶液掺用时，应注意由于温度较低容易析出结晶而造成的浓度变化。对于单独掺用硫酸钠的混凝土，更应注意其早期的潮湿养护，最好适当加于覆盖，以保证发挥早强效果和防止析白起霜。

## 6.4 缓 凝 剂

缓凝剂是用来延缓混凝土的凝结时间，使新拌混凝土能在较长时间内保持其塑性，以利于浇灌成型提高施工质量或降低水化热。它在夏季混凝土施工、大体积混凝土施工中对延缓凝结，延长可捣实的时间，推迟水化放热过程和减少温度应力所引起的裂缝等方面均起着重要的作用。在流态混凝土中，缓凝剂与高效减水剂复合使用可以减少混凝土的坍落度损失。混凝土中掺加缓凝剂，往往也能达到节省水泥用量的目的。

### 6.4.1 种类及组成

按外加剂对水泥的调凝作用原理，一般所使用的缓凝剂有：木质素磺酸盐及其衍生物、羟基羧酸盐（如酒石酸、酒石酸钾钠、柠檬酸、水杨酸等）、多羟基碳水化合物（糖蜜、含氧有机酸、多元醇等）、无机化合物（如 $\text{Na}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 等）。不同无机化合物掺量对水泥浆初凝作用的影响如图6-6所示。如图6-6中曲线（I）所示，二水石膏可作为硅酸盐水泥的调凝剂使用，某些化合物在水泥浆溶液中浓度较低时起缓凝作用，随着浓度的增加反而起促凝作用[如图6-6中曲线（II）、（III）所示]。

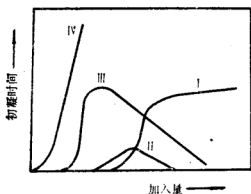


图 6-6 几种无机盐类对水泥初凝的影响

I— $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaI}_2$ , II— $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaBr}_2$ , III— $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , IV— $\text{Na}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

有机类缓凝剂大多是一些表面活性剂，对水泥颗粒表面具有较强的活性作用，能改变水泥颗粒的表面性质。

#### 6.4.2 缓凝剂作用机理假说

缓凝剂的作用比较复杂，至今尚未形成统一完满的理论。根据目前已有的资料，缓凝剂对水泥的作用机理可归纳为如下四种假说。

##### 一、沉淀假说

这种学说认为有机或无机物在水泥颗粒表面形成一层不溶性物质的薄层，阻碍水泥颗粒与水的进一步接触，因而水泥的水化反应进程被延缓。首先抑制铝酸盐组分的水化速度，对硅酸盐组分的水化也起一定的抑制作用， $C-S-H$ 、 $Ca(OH)_2$ 形成过程变慢。

##### 二、络盐假说

无机盐缓凝剂分子与溶液中的 $Ca^{2+}$ 形成络盐，因而抑制了 $Ca(OH)_2$ 结晶的析出。如水泥浆中掺入硼酸、酒石酸或其盐类时，生成与钙矾石相似的化合物(络合物) $C_3A \cdot 3Ca(BO_2)_2 \cdot 31H_2O$ ，由于水泥颗粒表面形成这样一层厚实而无定形的络合物膜层(阻止水渗入水泥颗粒内部的能力要比一般的水化产物要强得多)，从而延缓了水泥的水化、结晶析出。

##### 三、吸附假说

由于水泥颗粒表面拥有较强的吸附能，水泥颗粒表面吸附缓凝剂，形成一层起抑制水泥水化的缓凝剂膜层，阻碍了水泥的水化进程。

##### 四、成核生成抑制假说

从诱导期到加速期，阻碍从液相中析出的 $Ca(OH)_2$ 结晶成核。

上述假说，未必建立在同一缓凝性化合物作为研究对象。根据缓凝剂的种类不同，其缓凝作用存在很大差异，用一种假说(学说)，看来还不能全部说明缓凝作用的原理。从缓凝剂对水化放热速率的影响来看，水泥矿物对凝结的影响次序为：

$C_3A > C_4AF > C_3S > C_2S$ 。相同掺量的缓凝剂对水泥凝结时间的影响受到水泥矿物成分含量的制约。若当水泥矿物成分中 $C_3A$ 含量较高时，缓凝剂所起抑制水泥水化作用的时间就较短，水化热的降低率较小。反之，当 $C_3A$ 含量较低时，缓凝剂所起抑制水化作用的时间就较长，水化热的相对降低率也就较大。

#### 6.4.3 缓凝剂对混凝土性质的影响

缓凝剂最重要的用途之一是在炎热气候下混凝土的施工及大体积混凝土的浇灌成型。合理使用缓凝剂能延缓混凝土初、终凝到达的时间，即在不损害混凝土后期强度及强度增长的条件下，起延缓混凝土凝结作用。延缓时间的长短与混凝土中所采用水泥的品种和成分、混凝土混合物的配比、养护条件（温、湿度）以及外加剂的品种和掺量等因素有关。缓凝剂主要对 $C_3A$ 起作用，而对 $C_3S$ 和 $C_2S$ 的作用相对较小，因此，在水泥凝结之后，缓凝剂对水泥的水化反应速度就没有多大影响。

由于缓凝剂会使混凝土的凝结速度减慢，因而对混凝土的早期强度有所影响，但对后期强度不会有削弱的影响。若控制得当，由于在整个水化过程中，尤其是初期，其晶体“生长发育”条件好，使水泥石结构更加紧密，内部孔隙率下降，气孔直径变小，因而对混凝土后期强度的发展有利。

有些缓凝剂，因具有一定的表面活性作用，可使混凝土混合物的流动性增大。在掺量适当的情况下，若保持其和易性相同，由于减水作用可使混凝土的设计标号提高。如羟基羧酸盐等，可使混凝土中所引入的空气量有所降低，这对后期强度的增长也有好的影响。

掺缓凝剂的混凝土，往往可使混凝土的耐久性有所改善。对干缩具有一定的控制作用，对徐变不会产生不利影响。

#### 6.4.4 缓凝剂的使用

由于某些缓凝剂对水泥的缓凝作用很强，因此其掺量应尽可能正确。例如硼酸（ $H_3BO_3$ ）具有很强的缓凝作用，若超过适宜掺量较多，有可能导致成型数日后仍不能正常凝结。就是使用缓



凝作用不太强的木钙减水剂，若其掺量超过适宜掺量的一倍或更多些，就有可能使混凝土成型后多天内不凝结。这类工程事故不少，必须引起充分重视。

高温环境下浇灌或运输混凝土，为了能在较长时间内仍保持有必须的流动性，以往采用增加用水量的办法，但这势必将造成混凝土后期强度的下降。若掺加缓凝剂或缓凝性减水剂，就有可能使混凝土混合物在较长时间内保持一定的流动性，可以调节混凝土的凝结、硬化速度。

大面积混凝土施工时，掺入缓凝剂可以防止施工裂缝的形成并能延长可振捣密实的时间。大体积混凝土中掺入缓凝剂可使水化热释放速度减慢，有利于热量消散，能使混凝土体内部的温升有所降低，这对于避免产生温度裂缝是有利的。

商品混凝土中通常掺加缓凝剂，这样可使混凝土混合物在运输、泵送等过程中达到符合施工要求的流动性和不发生堵泵现象。

缓凝剂若与其他外加剂复合使用，可达到更加理想的效果。

## 第七章 其他类混凝土外加剂

为满足混凝土工程的各种特殊要求，国内外已经研制出除减水剂、引气剂、调凝剂以外的多种外加剂，若将它们以适当的方式加入到混凝土中，就可以达到某些预期的效果。下面简要介绍一些其他类混凝土外加剂。

### 7.1 膨 胀 剂

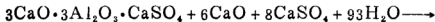
在混凝土或砂浆中因化学反应而产生膨胀的外加剂称为膨胀剂。它依靠本身或与水泥中某些组分的反应，在水化过程中产生有制约的膨胀。膨胀剂主要用于减小干燥收缩而配制的补偿收缩混凝土和自应力混凝土结构中。前者的主要目的是防止混凝土产生裂缝，用于建筑物、水槽、路面、桥面板等混凝土工程及制品；后者大部分用于混凝土预制厂生产的离心管、预制楼板、混凝土桩、箱形涵洞等制品中，目的是提高抗裂强度。

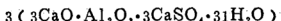
混凝土用膨胀剂可分为硫铝酸钙（CSA）、石膏、铁粉、石灰、明矾石等数类。

#### 7.1.1 硫铝酸钙类膨胀剂

它是利用水泥在水化过程中所产生的硫铝酸钙的体积膨胀，使混凝土中的钢筋在承载前就受到一定的拉应力，从而使混凝土获得一定的预压应力。

CSA系膨胀剂的主要矿物组分为：蓝方石（ $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ）、游离石灰（ $\text{CaO}$ ）、游离无水石膏（ $\text{CaSO}_4$ ）。以上三种成分按下列反应生成钙矾石：





钙矾石是一种尺寸仅为几个微米的结晶体，在水泥硬化过程中于胶粒间以辐射状成长，使宏观体积不断膨胀。在存在钢筋或纤维等因素的约束下，使混凝土内部产生一定量的自应力（大于0.2 MPa），这就能对混凝土起到补偿收缩、防止开裂等作用。由于形成一定数量的钙矾石相填充于水泥石的毛细孔或气孔中，并能与纤维状的C—S—H凝胶微晶交织成网络状，使水泥石结构更为致密，因而使混凝土的强度和抗渗等性能均会有较大幅度的提高。

### 7.1.2 石灰类膨胀剂

石灰类膨胀剂是利用CaO的水化反应，致使体积发生膨胀。这类膨胀剂的膨胀分为二个阶段。首先在水泥水化初期，生成凝胶状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 而产生第一期膨胀；接着发生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 重结晶而开始第二期膨胀。这个过程在石灰水化反应到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体全部转化为较大的异方型、六角板状结晶后才结束。从宏观上看，随着晶型的转化，体积不断膨胀。通常，可利用松香酒精溶液和硬脂酸来调节并控制石灰的水化反应速度，使其在不同的水化阶段，获得所需的膨胀值。

### 7.1.3 铁粉类膨胀剂

铁粉类膨胀剂是利用催化剂、氧化剂之类的助剂，使铁粒或铁粉表面被氧化而获得膨胀效果的。当铁粉系膨胀剂与混凝土拌合物接触时，这些铁的氧化物逐渐被溶解下来。随着水泥水化反应的进行，液相中碱性不断增强，铁离子（ $\text{Fe}^{+3}$ ）会与碱生成胶状的氢氧化铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 而产生膨胀效应。这些胶状的含铁化合物填充于水泥的孔隙中会使混凝土更加密实，强度和其他物理力学性能均可得到一定程度的提高和改善。

混凝土膨胀剂制成的混凝土屋面，质量较高，不渗不漏。若用于地下防水工程，它可取代沥青防水，并能提高防渗、防漏的性能。此类外加剂还可用于机器地脚螺丝的灌浆等工程。

膨胀剂所使用的方法非常简便，在搅拌混凝土时一起拌均即

可，一般没有特殊要求。拌制收缩补偿混凝土时，硫铝酸钙系膨胀剂的掺量为7~11%（水泥重量）；石灰系膨胀剂的掺量为8~9%。若拌制自应力混凝土时，则分别为13~17%和9~11%。

掺入膨胀剂一般并不影响水泥混凝土的和易性与凝结硬化速度。其他外加剂，如引气剂、减水剂、早强剂等都不影响膨胀剂在混凝土中的化学反应。但由于水泥水化速度对膨胀混凝土强度和膨胀值的影响较大，因此，若与缓凝剂一起使用时，就会使混凝土的膨胀值过大，如果没有适当限制，也会导致混凝土强度的降低。

掺入膨胀剂的混凝土，应注意充分供水养护，一般在二周内就可达到全部膨胀值的60~80%。在无约束时，膨胀值与掺量成正比，但混凝土的强度和弹性模量将会有所降低。在存在约束的条件下，对膨胀值和强度的影响很大，若早期加强养护，所受到的限制愈大，其膨胀值则愈小。

## 7.2 防 水 剂

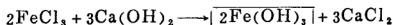
能减少孔隙和堵塞毛细通道，用以降低混凝土在静水压下透水性的外加剂称为混凝土防水剂。加入粉状、液状或乳液状的防水剂后，可使混凝土具有以下功能：减少渗水，吸水量；加强防水或憎水作用。混凝土中掺入引气剂、引气减水剂等外加剂，由于用水量减少而使毛细孔隙减少，因而也能提高其抗渗性能，具有防渗、防水等效果，但一般这些外加剂不列为防水剂范围。防水剂可以按照材料的组成种类来分类，也可以按照他们给予混凝土的性质影响来分类。一般分为无机质防水剂和有机质防水剂两大类。

### 7.2.1 无机质防水剂

无机质防水剂有三氯化铁、水玻璃、硅质粉末、铬化合物等。

三氯化铁、水玻璃与水泥在水化过程中所产生的氢氧化钙相

互化合，分别形成氢氧化铁胶体和不溶性硅酸钙，从而减少了砂浆或混凝土中的空隙，使其抗渗性能得到提高。其反应式如下：



硅质粉末包括粉煤灰、火山灰、石粉和硅粉等。粉煤灰具有一定的塑化作用，从而拌制混凝土时可适当减少些用水量，起减少毛细管孔隙的作用；用火山灰反应生成物堵塞孔隙和借助矿物质粉末增加水泥的水化反应，能提高混凝土的抗渗性（尤其在后期）。

### 7.2.2 有机质防水剂

有机质防水剂，通常是一些表面活性剂，有亲水性塑化剂、憎水性塑化剂、微沫剂和乳液状防水剂。

有机硅表面活性剂，如甲基硅酸钠和乙基硅酸钠等，它们均属憎水性塑化剂。加入此类外加剂，使混凝土及砂浆在搅拌时会引入空气，在整个混凝土中产生独立、均匀分散的微气泡。由于气孔和毛细孔内表面的憎水作用，因而提高了混凝土的防水性、抗冻融等耐久性能。其掺量：一般混凝土为水泥重量的0.05~0.2%；轻混凝土为0.1~0.3%；砂浆为0.15~0.35%。

聚乙基羧基硅氧烷是一种具有很强憎水性的有机硅化合物，与水泥水化物作用时会产生封闭的气孔，因而，提高了混凝土的抗渗和抗冻等耐久性能。其掺量为水泥重量的0.02~0.2%。

石蜡、地沥青、橡胶乳液和树脂乳液类防水剂，若充满于水泥石的毛细孔隙中，由于其憎水作用而使混凝土的抗渗性能提高。橡胶乳液和树脂乳液防水剂，在混凝土中会形成高分子薄膜，因此较显著地提高混凝土的抗渗性，并且还能提高混凝土的抗冲击、耐化学腐蚀和延伸等性能。但由于引气量过大，必须与消泡剂复合使用才能获得良好的效果。

此外，脂肪酸及其盐类，因具有生成憎水性脂肪酸钙的作用，也可作为防水剂使用。

掺加防水剂后，砂浆的抗渗指标可达到 $B_{10}$ 左右，混凝土的

抗渗指标可达到 $B_{30}$ 左右,比基准混凝土有显著提高。

掺加防水剂的混凝土,其28d的强度也可提高30%左右。

某些防水剂由于含有一定数量的氯离子(如 $\text{FeCl}_3$ ),当它的掺量较大时,有可能会促进钢筋锈蚀,故应加以适当控制。若处理得当,由于掺入该类防水剂后能使混凝土更加致密,所以不一定会起促进钢筋的锈蚀作用。

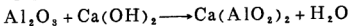
地下室、隧道、巷道、给排水池、水泵站等混凝土工程,对抗渗和防水要求较高,因此,均可选用适宜的防水剂或防水剂与减水剂复合使用。

## 7.3 加气剂(发气剂)及泡沫剂

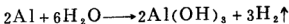
混凝土中掺入加气剂或泡沫剂,可以形成无数微小独立的气泡,用于生产加气混凝土和泡沫混凝土。

### 7.3.1 加气剂(发气剂)

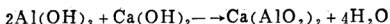
在混凝土拌和时和浇灌后因化学或物理作用产生气体,均匀分布于料浆中,使之体积膨胀成多孔结构的物质称为加气剂或发气剂。一般来讲,经适当反应能放出气体的物质,都可以作为加气剂使用,但用得最为广泛的是鳞片状的铝粉。铝是很活泼的金属,很易被氧化,暴露在空气中的铝粉在其表面会很快生成一层致密而牢固的氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )薄膜。因此,采用铝粉产生氢气必须首先在碱性介质中将这层氧化铝溶解,生成偏铝酸钙 $[\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2]$ :



当铝粉表面的氧化膜被溶解后,金属铝就会与溶液中的水反应并置换出水中的氢:



由于生成的凝胶状氢氧化铝,阻碍了与水的接触,因此,反应不能继续进行。但在较强的碱性介质条件下,氢氧化铝能被溶解,并生成偏铝酸钙:



这样铝与水的反应就能继续进行并产生氢气。可是铝粉同碱液的反应，实质上是铝同水的反应，碱的存在只是起了溶解氧化铝薄膜和氢氧化铝的作用，促使铝与水的反应加速。

氢气的产生量和产生速度，除了与铝粉的纯度、细度、处理方法等因素有关外，还与水泥的矿物组成（主要是含碱量）、水灰比、水化反应温度等条件有关。一般，铝粉的添加量为水泥重量的0.005~0.02%，若掺量过大，会使多孔的混凝土强度太低。

### 7.3.2 泡沫剂

能降低溶液表面张力，大量产生均匀而稳定的泡沫，用以生产泡沫混凝土的外加剂称为泡沫剂。只有在泡沫和砂浆混合时所形成的气泡薄膜不被破坏并具有足够稳定性，对胶凝材料的凝结和硬化不起有害影响的泡沫剂才能用来生产泡沫混凝土。广泛被使用的泡沫剂有松香皂泡沫剂、动物毛泡沫剂、树脂皂素脂泡沫剂、石油磺酸铝泡沫剂和水解血泡沫剂等。泡沫剂具有强烈减缓凝聚的作用。为了提高泡沫的稳定性，往往与稳泡剂复合作用。由于稳定泡沫的存在，混凝土硬化后就形成固态泡沫材料——泡沫混凝土。

泡沫混凝土的各种性质受气泡量的影响特别大。抗压强度取决于水泥石的孔隙率，气泡量愈多，容重愈轻，其强度也愈低。但容重愈轻，导热系数愈小，则隔热性能也就愈好。

## 7.4 阻 锈 剂

如前所述，钢筋在水分和氧气的作用下，由于产生微电池现象而受到腐蚀。通常，把能阻止或减小混凝土中钢筋或金属预埋件发生锈蚀作用的外加剂称为阻锈剂。

钢筋或金属预埋件的锈蚀与其保护膜情况有关。一般，混凝土中钢筋产生锈蚀的主要原因是由于氯化物的作用。多种原因能

使混凝土中含有氯化物，如混凝土暴露于盐碱土壤或海水中，以及使用了含有氯化物的原材料和氯化物外加剂等。这些氯化物可通过混凝土到达钢筋处或通过混凝土中的微裂缝来到达钢筋处。

将2%的苯甲酸盐掺入拌和水中，或将10%的苯甲酸盐配制水泥浆涂于钢筋及金属预埋件表面，就有明显的阻锈效果。在压蒸混凝土制品中，亚硝酸钠掺量在2~3%时，对钢筋具有明显的阻锈作用。低溶解性的磷酸盐、氟硅酸盐以及氯铝酸盐对阻止混凝土中钢筋的锈蚀均有效果，其掺量一般不超过水泥重量的1%。

## 7.5 碱—集料反应抑制剂

工程上把水泥中的碱与集料中的活性氧化硅发生化学反应，生成碱—硅酸盐凝胶并吸水产生膨胀压力，致使混凝土开裂的现象称为碱—集料反应。

只有水泥中含碱量较高（主要含钾、钠量），而同时集料中又含有活性氧化硅时，才可能产生碱—集料反应。一般总碱量（ $R_2O = Na_2O + K_2O$ ）常以等当量的 $Na_2O$ 计，即 $Na_2O$ 的百分数加上0.658乘以 $K_2O$ 的百分数。只有水泥中的 $R_2O$ 含量大于0.6%时，才会与活性集料发生碱—集料反应而产生膨胀。活性集料有蛋白石、鳞石英、方石英、酸性或中性玻璃体的隐晶质火山岩等，其中蛋白石中的二氧化硅可能活性最大。

碱—集料反应通常进行得很慢，所以由碱—集料反应引起的破坏往往经过若干年后才会出现。碱—集料反应的特征是：在破坏的试样中可以鉴别出碱—硅酸盐凝胶的存在；集料颗粒周围出现反应环。碱—集料反应的充分条件是水分，一直保持在干燥状态是不会发生碱—集料反应的。

可溶性锂盐、引气减水剂、减水剂等能减少碱—集料的反应膨胀。加入火山灰也可减少和抑制碱—集料反应所引起的膨胀。

另外，水泥及砂浆外加剂、脱模剂（隔离剂）、粘合剂和着色剂等，在此不作一一赘述。



## 第八章 混凝土外加剂应用技术

---

如第一章中所述,我国混凝土外加剂事业已有较大发展,但总的来说应用仍不太广泛。造成应用不广的原因很多,其中重要的原因之一是对应用技术和推广工作重视不够,因而有些工程部门是想用而不会用,有些部门是由于使用不当出过质量事故而不敢再用,某些领域则是未曾探索,不知能否应用。据上所述,人们认识到进一步研究开发优质、廉价、高效,多功能外加剂固然重要,但更重要的应把注意力集中到应用技术的研究上来。

通过外加剂应用技术的研究,可提高外加剂的应用水平,扩大应用范围,从而取得更好的技术经济效益和社会效益;可推动科技进步,促进新品种外加剂的研制和理论研究的展开;可促进外加剂生产质量和产量的提高。

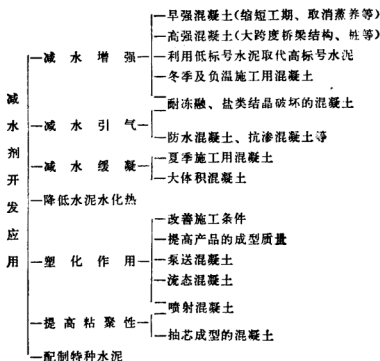
外加剂的应用范围非常广泛,合理应用后,可取得节省水泥、节省能源、提高强度、缩短工期、加快模板及预制场地周转、改善混凝土性质和改善施工操作条件等多种技术经济效益。

另外,由于外加剂的应用,可促进混凝土新工艺、新结构、新的建筑体系以及新的施工机械的发展。

混凝土科学技术近期发展的主要方向是节能、耐久、高强、轻质、快硬和高流动。这些目标的实现,往往都与应用外加剂密切相关。

应用技术所包括的内容很多。如根据不同的使用目的选择适用的外加剂和适宜掺量;研究外加剂对水泥的适应性,以便选用对外加剂较为适应的水泥或对指定水泥选用较为适应的外加剂;养护条件及气温对外加剂的使用效果影响较大,在低温下应用减水剂就得不到早强作用,夏秋季节应用早强剂效果并不太显著,

可通过研究合理地使用外加剂；外加剂单一使用往往比不上复合使用的效果，如低温时减水剂宜与早强剂复合使用，高效减水剂与引气剂复合使用可节省减水剂用量及提高混凝土的抗冻性，价格昂贵的减水剂与木钙、糖蜜等减水剂复合使用可降低成本；外加剂的掺加方法对外加剂的塑化效果、适宜掺量、减水率、泌水性、凝结时间及引气性等均有明显影响，而影响掺加方法的因素很多，研究的目的是结合具体条件选用经济合理的掺加方法。从下列减水剂开发应用的几个方面，就可见其内容丰富和任务艰巨。



总之，要抓住应用外加剂要解决的技术关键，尤其要注意量大而面广的混凝土工程、构件及水泥制品中外加剂的开发应用，以取得更大的经济效益。

## 8.1 外加剂的掺量

混凝土外加剂的掺量以占水泥重量的百分数表示( $C \times \%$ )。

外加剂的掺量与砂、石、水泥及水的用量相比虽然很小，但却显著地影响着混凝土的性能（如和易性、强度、含气量、凝结时间等）及使用效果。各种外加剂均有其适宜的掺量，若掺量过小，效果就不显著，但若掺量过大，不仅在经济上不合理，而且还可能造成事故，尤其是引气、缓凝作用明显的减水剂更应注意不可超掺量使用。影响外加剂掺量的因素很多，如减水剂的掺加方法；水泥品种及矿物成分；作为水泥制配过程中所加石膏的品种；拌合物起始流动性以及环境温度、养护方法等。为此在使用前，需根据外加剂生产工厂所提供的产品说明书中的推荐掺量，结合本工程的设计要求、原材料、施工工艺和环境条件等具体情况，做些补充试验、选用最佳适宜掺量。

表8-1为一些常用外加剂的掺量参考表。

外 加 剂 掺 量 参 考 表

表 8-1

外加剂类型	主 要 成 分	一 般 掺 量 (C×%)
普通减水剂	木质素磺酸盐(M剂等)	0.2~0.3
高效减水剂	萘磺酸甲醛缩合物(NF、FDN等)	0.5~1.0
	三聚氰胺甲醛缩合物(SM)	0.5~1.0
	聚次甲基多环芳烃磺酸盐(AF)	0.5~0.75
引气剂及引 气减水剂	松香树脂及其衍生物(PC、CON-A等)	0.005~0.015
	烷基磺酸钠	0.005~0.01
缓凝剂及缓 凝减水剂	羟基羧酸及其盐类(柠檬酸、酒石酸、葡萄糖酸)	0.03~0.10
	无机盐(锌盐、硼酸盐、磷酸盐)	0.10~0.25
	高掺量木质素磺酸盐	0.30~0.50
	糖类及碳水化合物(糖蜜、淀粉)	0.10~0.30
早强剂及早 强减水剂	氯盐(氯化钙、氯化钠)	0.5~1.0
	硫酸盐(硫酸钠、硫酸钾、硫酸铝)	0.5~1.5
	普通减水剂复合硫酸钠	(0.15左右)+ (1.5左右)
	高效减水剂复合硫酸钠	(0.5左右)+ (1.5左右)

525"普通硅酸盐水泥混凝土中木钙掺量与混凝土强度间的关系表

表 8-2

水泥 品种	配 合 比 水泥:砂:石	木钙 掺量 (%)	水灰比	坍落度 (cm)	减水 率 (%)	抗 压 强 度 (MPa)					养 护 温 度 (°C)
						强 度 增 长 率 (%)					
						1d	3d	7d	28d	180d	
525 <sup>#</sup>	1:2.15:4.17	0	0.68	5.9	0	$\frac{3.2}{100}$	$\frac{8.5}{100}$	$\frac{13.8}{100}$	$\frac{22.0}{100}$	$\frac{28.5}{100}$	30
		0.25	0.626	6.1	8	$\frac{3.6}{113}$	$\frac{9.9}{116}$	$\frac{16.3}{118}$	$\frac{25.7}{117}$	$\frac{32.3}{113}$	
		0.50	0.537	5.6	21	$\frac{3.7}{116}$	$\frac{10.9}{128}$	$\frac{18.4}{133}$	$\frac{26.7}{121}$	$\frac{32.8}{115}$	
		1.0	0.483	5.9	29	$\frac{0.7}{22}$	$\frac{4.3}{51}$	$\frac{10.6}{77}$	$\frac{18.1}{82}$	$\frac{22.2}{79}$	
		1.5	0.469	6.4	31	—	$\frac{0.9}{11}$	$\frac{4.9}{36}$	$\frac{10.8}{49}$	$\frac{15.3}{54}$	
	1:2.16:4.18	0	0.66	6.6	0	$\frac{3.4}{100}$	$\frac{8.7}{100}$	$\frac{14.3}{100}$	$\frac{23.6}{100}$	$\frac{34.3}{100}$	20
		0.25	0.697	5.9	8	$\frac{3.8}{112}$	$\frac{10.2}{117}$	$\frac{17.4}{122}$	$\frac{28.1}{119}$	$\frac{39.4}{115}$	
		0.50	0.554	6.3	16	$\frac{3.8}{112}$	$\frac{10.8}{124}$	$\frac{18.6}{130}$	$\frac{28.2}{120}$	$\frac{39.5}{115}$	
		1.0	0.502	5.6	24	$\frac{0.8}{24}$	$\frac{4.6}{53}$	$\frac{10.9}{73}$	$\frac{19.5}{83}$	$\frac{27.2}{79}$	
		1.5	0.488	5.4	26	—	$\frac{1.0}{11}$	$\frac{4.9}{34}$	$\frac{11.7}{50}$	$\frac{19.0}{55}$	
1:2.16:4.20	0	0.64	6.3	0	$\frac{1.3}{100}$	$\frac{4.3}{100}$	$\frac{9.3}{100}$	$\frac{20.5}{100}$	$\frac{30.9}{100}$	10	
	0.25	0.529	6.3	8	$\frac{1.3}{100}$	$\frac{4.5}{105}$	$\frac{10.3}{111}$	$\frac{21.3}{104}$	$\frac{31.8}{103}$		
	0.50	0.54	5.9	16	$\frac{0.9}{69}$	$\frac{4.6}{107}$	$\frac{10.3}{111}$	$\frac{21.8}{106}$	$\frac{31.5}{102}$		
	1.0	0.493	6.5	23	—	$\frac{0.8}{19}$	$\frac{4.0}{43}$	$\frac{12.0}{59}$	$\frac{18.9}{61}$		
	1.5	0.486	6.3	24	—	—	$\frac{0.9}{10}$	$\frac{6.6}{32}$	$\frac{11.6}{38}$		

525"矿渣水泥混凝土中木钙掺量与混凝土强度间的关系表

表 8-3

水泥 品种	配 合 比 水泥:砂:石	木钙 掺量 (%)	水灰比	坍落度 (cm)	减水 率 (%)	抗 压 强 度 (MPa)					养 护 温度 (°C)
						强 度 增 长 率 (%)					
						1d	3d	7d	28d	180d	
525 <sup>#</sup>	1:2.15:4.18	0	0.67	5.8	0	$\frac{2.9}{100}$	$\frac{7.8}{100}$	$\frac{12.7}{100}$	$\frac{21.0}{100}$	$\frac{26.2}{100}$	30
		0.25	0.616	6.2	8	$\frac{3.5}{121}$	$\frac{9.6}{123}$	$\frac{16.1}{127}$	$\frac{26.0}{124}$	$\frac{30.8}{118}$	
		0.50	0.549	6.6	18	$\frac{3.6}{124}$	$\frac{10.2}{131}$	$\frac{17.1}{135}$	$\frac{26.3}{125}$	$\frac{32.0}{122}$	
		1.0	0.489	6.3	27	$\frac{0.6}{21}$	$\frac{4.0}{51}$	$\frac{10.0}{79}$	$\frac{17.5}{83}$	$\frac{21.5}{82}$	
		1.5	0.476	5.5	29	—	$\frac{0.8}{10}$	$\frac{4.0}{32}$	$\frac{10.0}{48}$	$\frac{14.5}{55}$	
矿 渣 硅 酸 盐	1:2.16:4.18	0	0.66	6.2	0	$\frac{3.1}{100}$	$\frac{8.0}{100}$	$\frac{12.8}{100}$	$\frac{21.8}{100}$	$\frac{33.0}{100}$	20
		0.25	0.607	5.4	8	$\frac{3.7}{119}$	$\frac{9.7}{121}$	$\frac{15.5}{121}$	$\frac{25.9}{119}$	$\frac{38.7}{117}$	
		0.50	0.561	5.9	15	$\frac{3.6}{116}$	$\frac{10.1}{126}$	$\frac{16.2}{127}$	$\frac{27.7}{127}$	$\frac{39.3}{119}$	
		1.0	0.515	5.2	22	$\frac{0.7}{23}$	$\frac{4.2}{53}$	$\frac{10.2}{80}$	$\frac{18.6}{85}$	$\frac{26.3}{80}$	
		1.5	0.502	5.8	24	—	$\frac{0.8}{10}$	$\frac{4.1}{33}$	$\frac{10.7}{49}$	$\frac{18.1}{55}$	
盐	1:2.16:4.20	0	0.64	5.7	0	$\frac{1.1}{100}$	$\frac{3.7}{100}$	$\frac{8.3}{100}$	$\frac{18.3}{100}$	$\frac{28.5}{100}$	10
		0.25	0.589	6.6	8	$\frac{0.9}{82}$	$\frac{3.8}{103}$	$\frac{9.0}{108}$	$\frac{20.2}{110}$	$\frac{30.2}{106}$	
		0.50	0.548	6.4	14	$\frac{0.6}{55}$	$\frac{3.0}{81}$	$\frac{7.9}{95}$	$\frac{18.3}{100}$	$\frac{28.2}{99}$	
		1.0	0.506	6.1	21	—	$\frac{0.7}{19}$	$\frac{3.7}{45}$	$\frac{11.0}{60}$	$\frac{18.0}{63}$	
		1.5	0.499	5.8	22	—	—	$\frac{0.7}{8}$	$\frac{5.5}{30}$	$\frac{10.4}{36}$	

注: 表8-2和8-3摘自“混凝土外加剂应用技术报告专辑”陈燭兮同志的报告。

现以木质素磺酸钙减水剂为例，强调说明若超掺量对混凝土性能的影响。如4.2所述木钙减水剂掺入混凝土中具有减水、引气、缓凝等作用，这种减水剂在一定掺量范围内（0.2~0.3%）混凝土的减水率及抗压强度随掺量增加而提高，当掺量达到一定值后，减水率提高幅度减小，强度增长率下降、尤其是早期强度下降更明显。在与对比的基准混凝土相当坍落度的条件下，当木钙减水剂的掺量达0.5%，龄期28d混凝土强度与不掺减水剂者相同，当掺量大于0.75%时，则强度急剧下降。超掺量木钙减水剂混凝土强度与气温有着密切关系，详见表8-2和8-3。

超掺量木钙减水剂早期强度下降的主要原因是缓凝作用造成的，其次，随着木钙减水剂掺量的增加，混凝土拌合物中的含气量随之增加，因而也会影响强度的发展。

因此，施工单位在使用木钙减水剂时，掺量应控制在（0.2~0.3%）范围内，随着气温的变化，掺量可适当有所增减，但使用量（在夏季高温季节）也不应大于0.5%。

## 8.2 减水剂对水泥的适应性

国内外的许多试验均表明，由于水泥品种、矿物组成、含碱量、细度及生产水泥时所用石膏等的不同，同一种减水剂在相同掺量下，往往因水泥品种不同而使用效果明显不同，甚至根本不适用。了解减水剂对水泥适应性的目的为：当水泥可供选择时，选用对减水剂较为适应的水泥以提高减水剂的使用效果；当减水剂可供选择时，选用对施工所用水泥较为适用的减水剂；其次是研究如何提高减水剂对水泥的适应性，扩大减水剂的使用范围。

如何提高减水剂对水泥的适应性，对于扩大减水剂的使用范围是个很有现实意义的课题。

减水剂的使用效果随水泥熟料的矿物组成不同而有差异，矿物组成中以 $C_3A$ 、 $C_2S$ 两组份的影响最大。 $C_3A$ 含量高的水泥减水增强效果差，这是由于 $C_3A$ 对减水剂的吸附量远高于其他矿物

成分之故（比 $C_3S$ 大几倍），而矿渣混合材对减水剂的吸附量最小。减水剂掺入到水泥浆体系后，由于 $C_3A$ 水化速度最快，吸附量又大，因此首先吸附了大量减水剂。 $C_3A$ 含量高的水泥与 $C_3A$ 含量低的相比，在相同减水剂、相同掺量条件下，吸附减水剂的量就多，必然影响到水泥浆体系中其他矿物（ $C_3S$ 、 $C_2S$ 、 $C_4AF$ 等）所需分散剂的数量，因而，显示出混凝土的流动性差。为此，对于 $C_3A$ 含量高的水泥若适当增加减水剂的掺量，就有可能使流动性得到较大的改善。

以往水泥厂大都采用二水石膏作水泥的调凝剂，但近年来，有些工厂为节省生产成本，就地取材、变废为宝，采用无水石膏、氟石膏等代替二水石膏。其水泥性能达到国家标准，但当使用某些减水剂（如糖钙和木钙减水剂等）时，往往会出现异常凝结现象。如本书4.4.1所述，木钙减水剂掺入到采用硬石膏、氟石膏之类配制的水泥中，由于该类石膏对木钙减水剂的吸附能很强，所形成的一层阴离子表面活性剂的吸附膜，抑制了硬石膏或氟石膏中硫酸根离子的溶出（严重影响了硬石膏或氟石膏的溶解度），因而液相中可溶性硫酸钙的不足，不能形成相应数量的钙矾石抑制水泥的水化，因而造成短期内 $C_3A$ 的急速水化，生成一定数量的水化铝酸钙结晶体并相互连生而产生速凝。

### 8.3 减水剂掺加技术

近期，有关混凝土减水剂掺加方法的研究报道不少。如日本的服部健一等曾指出：在配合比和流动性相同的情况下，采用后掺法的减水剂用量仅为减水剂在搅拌时同水一起加入的60%左右。日本的近藤时夫指出：在混凝土的流动性和强度相同的情况下，后掺法的水泥用量及用水量比同掺法约减少10%，后掺法混凝土拌合物的含气量有所减少，强度有所增高。苏联技术科学博士Φ·М·伊凡诺夫教授等通过试验表明，混凝土拌合物预先搅拌后，过几分钟再加入塑化剂可得到更好的塑化效果。我国的不少

研究者如张云理高级工程师等，通过试验发现，在某些水泥中，高效减水剂的掺加方法对减水剂的使用效果有明显影响，减水剂滞后于水几分钟加入时，砂浆或混凝土拌合物的流动性显著提高，减水剂用量可节省三分之一左右，但保水性能下降；复合适量的硫酸钠，可提高减水剂的塑化效果；在有些水泥中减水剂的掺加方法对其塑化效果影响较小；在一定的条件下减水剂的粉剂可不经溶解直接掺入使用。

### 8.3.1 先掺法

先掺法即减水剂干粉先与水泥混和，然后加入骨料与水一起拌匀。该方法省去减水剂的溶解、贮存、冬季施工时所配溶液防冻等工序和设施，使用方便。

木钙减水剂先掺法时的塑化作用效果与配成溶液同水一起加入或滞水法的效果基本一致。高效减水剂（如NF、FDN、UNF-2、AF等）先掺法时的塑化作用效果较滞水法的差。

减水剂先掺法使用方便，目前已有不少单位采用。有些复合了粉煤灰等载体及硫酸钠等溶解度较低盐类的复合减水剂，则必须用先掺法。但先掺法在使用时应注意下列事项：

使用前必须筛去减水剂的粗粒，避免受潮结块，要充分地搅拌均匀；

减水剂与元明粉（硫酸钠）复合使用时，要防止元明粉受潮结块，若遇有结块要筛去。元明粉及其复合剂应撒在水泥上，不能倒在潮湿的砂石上，否则元明粉遇水结块，搅拌过程中不易溶解，引起混凝土开裂。

因此，减水剂厂以粉剂出售时，减水剂粉末的细度应通过0.6 mm（30目）方孔筛，0.15 mm（100目）方孔筛上筛余不超过15%为宜。

当减水剂与元明粉等复合使用时可与少量的粉煤灰等均匀混合，这可改善元明粉受潮结块现象，而且容易拌匀。

### 8.3.2 同掺法

同掺法即减水剂预先溶解配制成一定浓度的溶液，然后在混



凝土搅拌时同水一起掺入。为加速固体或膏状减水剂的溶解，宜将水预热到 $40\sim 70^{\circ}\text{C}$ ，一边搅拌，一边将减水剂慢慢加入，到全部溶解为止。然后用液体比重计测量所得溶液的浓度，并通过增减减水剂或水使之达到规定的浓度。配制的减水剂溶液应封闭储存，防止水分蒸发，浓度变化或混入杂物。

将减水剂配制成溶液使用时，要防止减水剂溶液的浓度上下不一致，尤其是减水剂中的不溶物及溶解度较小的硫酸钠等在低温时析出沉淀等问题的产生。在使用前一定要将减水剂溶液拌匀，复核其浓度。

木钙减水剂浓度与比重的关系见表8-4。

### 8.3.3 后掺法

减水剂后掺法，即在混凝土拌好后经过一定的时间才将减水剂一次或分成数次加入到混凝土拌合物中，再经二次或多次搅拌。后掺法包括滞水法和分批添加法等。所谓滞水法，即在搅拌过程中减水剂滞后于水 $1\sim 3\text{min}$ 加入，当以溶液加入时称为溶液滞水法，当以干粉加入时称为干粉滞水法。所谓分批添加法，即经时分批加入减水剂，补偿和恢复混凝土拌合物的坍落度损失。后掺法的优点为可克服和减少拌合物在运输途中的分层离析和坍落度损失；减水剂对水泥的适应性较好；在相同和易性的条件下，后掺法比先掺法或同掺法可节省减水剂掺量30%左右；在相同掺量下，减水增强作用显著；在减水剂掺量相同，强度和流动性相近的情况下，后掺法比先掺法或同掺法多节省水泥用量5%左右。但采用减水剂后掺法，制备混凝土所需的搅拌时间较长。

关于后掺法的作用机理，国内外不少学者都在开展研究。虽然无论是减水剂的先掺法还是后掺法，最终都是使水泥颗粒均匀分散，提高流动性，但是在如何使水泥颗粒成为均匀分散体系方面有所差异。如在第二章中所述，先掺法或同掺法作用机理的核心问题是吸附-分散作用，水泥颗粒形成稳定的具有一定 $\zeta$ 电位的胶粒，从而使混凝土拌合物的流动性提高；而后掺法作用机理是

木钙减水剂溶液比重与浓度对照表

表 8-4

比 重	0.000	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009
(g/cm <sup>3</sup> )										
1.040	9.0	9.2	9.4	9.6	9.8	10.0	10.2	10.4	10.6	10.8
1.050	11.0	11.2	11.4	11.6	11.8	12.0	12.2	12.4	12.6	12.8
1.060	13.0	13.2	13.4	13.6	13.8	14.0	14.2	14.4	14.6	14.8
1.070	15.0	15.2	15.4	15.6	15.8	16.0	16.2	16.4	16.6	16.8
1.080	17.0	17.2	17.4	17.6	17.8	18.0	18.2	18.4	18.6	18.8
1.090	19.0	19.2	19.4	19.6	19.8	20.0	20.2	20.4	20.6	20.8
1.100	21.0	21.2	21.4	21.6	21.8	22.0	22.2	22.4	22.6	22.8
1.110	23.0	23.2	23.4	23.6	23.8	24.0	24.2	24.4	24.6	24.8
1.120	25.0	25.2	25.4	25.6	25.8	26.0	26.2	26.4	26.6	26.8
1.130	27.0	27.2	27.4	27.6	27.8	28.0	28.2	28.4	28.6	28.8
1.140	29.0	29.2	29.4	29.6	29.8	30.0	30.2	30.4	30.6	30.8
1.150	31.0	31.2	31.4	31.6	31.8	32.0	32.2	32.4	32.6	32.8
1.160	33.0	33.2	33.4	33.6	33.8	34.0	34.2	34.4	34.6	34.8
1.170	34.8	34.9	35.1	35.3	35.4	35.6	35.8	35.9	36.1	36.3
1.180	36.5	36.6	36.8	37.0	37.1	37.3	37.5	37.6	37.8	38.0
1.190	38.2	38.3	38.5	38.7	38.8	39.0	39.2	39.3	39.5	39.7
1.200	39.9	40.0	40.2	40.4	40.5	40.7	40.9	41.0	41.2	41.4
1.210	41.6	41.7	41.9	42.1	42.2	42.4	42.6	42.7	42.9	43.1
1.220	43.3	43.4	43.6	43.8	43.9	44.1	44.3	44.4	44.6	44.8
1.230	45.0	45.1	45.3	45.5	45.6	45.8	46.0	46.1	46.3	46.5
1.240	46.7	46.8	47.0	47.2	47.3	47.5	47.7	47.8	48.0	48.2
1.250	48.4	48.5	48.7	48.9	49.0	49.2	49.4	49.5	49.7	49.9
1.260	50.1	50.2	50.4	50.6	50.7	50.9	51.1	51.2	51.4	51.6

注：（1）浓度以固形物含量计，如浓度10，即溶液中含有10%的固形物。

（2）固形物在34.8%以下计算公式：

$$\text{固形物}(\%) = 200(\text{比重} - 1) + 1$$

（3）固形物在34.8%以上计算公式：

$$\text{固形物}(\%) = 170(\text{比重} - 1) + 5.85$$

（4）若测得比重为1.045，通过查表得减水剂溶液的浓度为10%；若测得比重为1.183，通过查表得减水剂溶液的浓度为37.0%。

凝胶-吸附-分散作用，即在掺减水剂之前水泥浆体中絮凝状结构已形成，减水剂吸附在含水的水泥颗粒表面，不断破坏这些絮凝状结构，释放出自由水，从而提高了混凝土拌合物的流动性。

采用减水剂后掺法，能提高减水剂对水泥的适应性以及减水增强作用显著等优点，一般均可采用上述减水剂后掺法的作用机理来加以解释，即由于水泥颗粒表面能量降低的原因，水泥遇水亲合形成稳定的水膜，表面能下降，因而削弱了水泥对减水剂的吸附能力。出现减水剂对水泥适应性差的原因在于水泥矿物中某些组分的选择性吸附，即 $C_3A$ 之类的矿物对减水剂的吸附能力很强，若采用后掺法，让水泥颗粒表面先形成一层水膜，这些 $C_3A$ 之类的矿物对减水剂的吸附能力必然大大下降，溶液中保持有足够量的减水剂，因而减水剂对水泥的适应性得到改善，同样掺量下其减水增强作用就更加显著。这里还需指出的是对于新鲜水泥，后掺法的使用效果更好，而对于已被空气中的潮气润湿过的过期水泥，后掺法的作用效果就不会很明显。

## 8.4 混凝土坍落度损失的控制

混凝土坍落度损失是由众多因素交织而产生的，如4.1所述，坍落度损失的主要原因可认为是随着水泥粒子的水化反应所产生的化学凝聚以及由于水泥粒子间相互碰撞所引起的物理凝聚，还有就是由于溶液中减水剂的经时消耗，因而功能降低，如图8-1所示。

为控制减水剂混凝土的坍落度损失，国内外不少学者进行了许多研究，有多种行之有效的措施可作为控制混凝土坍落度损失的手段，如高效减水剂与缓凝剂复合使用；采用减水剂后掺新工艺以及采用粒状减水剂等。

近来，加拿大和日本等国家，研究、开发了一种反应性高分子物质，通过其缓慢释放控制混凝土的坍落度损失。这种化学缓慢释放的特征，受化学反应所控制，因此，若能调节反应条件，

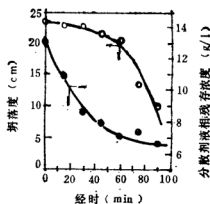


图 8-1 坍落度的经时变化与减水剂在液相中的残存浓度

就可以任意地控制其缓慢释放速度，从而达到控制混凝土坍落度损失的目的。

所谓的反应性高分子，有分子内酯、酰氯、酰胺、酸酐等基团所组成，是一种水不溶的粉体粒子，在混凝土中由于受到碱性作用，而缓慢地向水溶性聚合物方向转化。这种缓慢释放的机理，可认为由如下四个阶段所组成。

第一阶段：由于水泥与水之间的水化反应，溶液中产生  $(OH)^-$  阴离子。

第二阶段： $(OH)^-$  阴离子攻击反应性高分子表面的无水物部分。

第三阶段：无水物部分加水分解，溶解成羧酸盐阴离子分散剂。

第四阶段：这种带有阴离子的羧酸基吸附在水泥粒子表面，提供负电荷，使水泥粒子分散。

据报导〔（セメント・コンクリート）No476 DEC1986〕，为实现防止混凝土的坍落度损失，主要取决于反应性高分子的分子结构、掺量和适宜的粒径大小。由于反应性高分子本身不具有增大初始坍落度的功能，所以要与有一定引气作用的高效减水剂复合使用。

图8-2和8-3所示为反应性高分子的平均粒径、添加量与坍落

度之间的关系。

由图8-2和8-3所知,坍落度的经时变化,随反应性高分子平均粒径而改变(粒径 $0.5\mu\text{m}$ 最佳),再有随反应性高分子添加量的增加,坍落度经时损失减小。因此,把握反应性高分子的平均粒径和适宜的添加量,就有可能任意调节混凝土的坍落度。

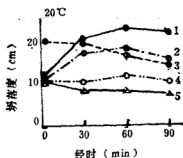


图 8-2 反应性高分子平均粒径对坍落度的影响 ( $20^{\circ}\text{C}$ )

1—粒径 $0.5\mu\text{m}$ ; 2—粒径 $3.2\mu\text{m}$ ; 3—粒径 $25\mu\text{m}$ ; 4—粒径 $20\mu\text{m}$ ;  
5—粒径 $50\mu\text{m}$

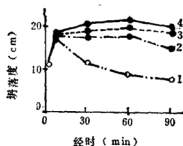


图 8-3 反应性高分子的添加量对坍落度的影响 ( $20^{\circ}\text{C}$ , 高效减水剂 $0.12\%$  + 反应性高分子)

1—添加量 $0.00\%$ ; 2—添加量 $0.13\%$ ; 3—添加量 $0.17\%$ ; 4—添加量 $0.20\%$

## 第九章 外加剂在混凝土工程中的应用

---

应用外加剂可获得一种或多种效果，如提高混凝土强度和流动性、节省水泥、缩短生产周期、利用低标号水泥、降低水泥水化初期的水化热、提高抗渗及抗冻融性能、配制特种混凝土等。因此，混凝土工程及制品中如何选用外加剂，要因地和因工程实际而异。

### 9.1 高强混凝土

目前，我国一般将抗压强度大于50MPa者称为高强混凝土，100MPa以上者称为超高强混凝土。随着建设事业的发展，高强混凝土的应用必然会出现更加美好的前景。

#### 9.1.1 高强混凝土的配制

配制高强混凝土一般采用高标号水泥和质地坚固的集料；采用加压、加压振动或加压振动真空脱水工艺；采用聚合物浸渍；采用高压蒸养；添加高效减水剂等措施。其中，采用高效减水剂简便可行，水灰比可降到0.25左右。当采用高效减水剂时，在原材料质量保证的条件下，采用一般的振动成型工艺，就可制得80~120MPa的高强混凝土。

当采用高效减水剂配制高强度混凝土时，减水剂应具有减水率大、增强率高、引气性低、不含氯或含氯微量、对混凝土凝结硬化没有多大影响等条件。这样，可较大幅度地减少混凝土中的用水量，提高密实性，因而提高混凝土的强度。国产的某些高效减水剂的主要技术性能，列于表9-1。

国产部分高性能减水剂主要技术性能

表 9-1

性能 \ 品种	NF	FDN	UNF-Ⅱ	SN-Ⅱ	SM	CRS
减水率(%)	10~25	16~25	15~20	14~25	10~27	18~29
增强率(%)	15~35	20~50	15~30	15~40	30~50	20~67
含气量(%)	1~2	1~2	2.5~3.0	1~3	1~2	—
氯离子(Cl <sup>-</sup> )含量(%)	0.99	1.57	—	1.4	0.60	—

注：(1) 本表所列减水率和增强率(龄期28d)摘自张云理编制的“国产主要减水剂简表”；含气量摘自铁道科学研究所和第一冶金建设公司建筑科学研究所的试验资料。

(2) 本表所列指标(减水率、增强率、含气量)不是用同一材料，同一试验条件下进行的，仅供参考。

制备高强度混凝土宜选用高标号硅酸盐水泥或块硬高标号硅酸盐等品种的水泥。配制80 MPa以上的混凝土，需选用525号以至更高标号的硅酸盐水泥。水泥熟料的矿物组成、含碱量、细度等均会影响减水剂的分散效应和减水效果。

粗集料的质量对高强度混凝土的性能影响很大，石质强度宜大于混凝土强度的2倍以上。强度低的石料，不宜配制高强度混凝土。粗集料的种类还影响高强度混凝土的弹性模量，铁道科学研究所通过试验发现，在相同配合比和强度(90~95 MPa)的条件下，采用花岗岩者其弹性模量为 $3.26 \times 10^4 \sim 3.43 \times 10^4$  MPa，而采用石灰岩者其弹性模量为 $4.39 \times 10^4 \sim 4.66 \times 10^4$  MPa，二者弹性模量之差达 $\frac{1}{3}$ 。因此，对弹性模量要求高的混凝土，需通过试验选择高强度粗集料。试验还表明，在相同水泥用量条件下，采用卵石比碎石混凝土强度约低10%。制备高强度混凝土的粗集料的最大粒径一般不宜大于30 mm。

铁道科学研究所、上海建研所、清华大学、建材院及同济大学等单位进行了60~100 MPa高强度混凝土的配制试验。试验所使用的水泥为525~725号硅酸盐水泥，掺高效减水剂(FDN、NF、SN-Ⅱ、UNF-Ⅱ和CRS)，有的还掺有硅粉，一般可

配制低塑性或可塑性的60~100MPa级高强度混凝土。水泥用量的适宜范围为500~600kg/m<sup>3</sup>。水灰比取0.25~0.32(配制80MPa混凝土宜选用水灰比0.30~0.32,若配制100MPa混凝土宜选用水灰比0.25~0.28)。砂率宜选用30%左右(标号越高,砂率宜选得越低)。高效减水剂的掺量一般控制在水泥用量的0.75~1.0%,宜预先将粉剂溶化,在低温季节宜用40℃温水溶解。

制备高强混凝土要求采用强制式搅拌机拌和,拌和投料次序为,先砂、石、水泥干拌,然后再放入减水剂溶液和足量的水搅拌2min,若能使用减水剂后掺工艺其效果更佳。振捣混凝土宜用高频振捣棒,且振点适当加密。由于掺加高效减水剂后,其混凝土的坍落度损失(流动性下降)一般比不掺者大而快,为此,在使用时,应尽量减少新拌混凝土的运距和出料到浇灌的停留时间,天气炎热时可加入少量缓凝剂进行调节。高强混凝土所用水泥用量比较多,应注意潮湿养护,尤其应注意加强早期养护。

高强度混凝土的配合比设计按绝对体积法或假定容重法(2500kg/m<sup>3</sup>)进行。得到计算配合比后进行试拌,使其和易性满足设计要求,然后成型试件,待龄期28d的抗压强度亦满足设计要求后,则可成为施工配合比。若上述和易性和强度不满足要求则需进行调整。

### 9.1.2 高强混凝土的主要性能

#### 一、抗压强度

掺加高效能减水剂的高强混凝土具有明显的早强效果,3d强度可达28d强度的50%左右,7d强度可达28d强度的80%左右,并且其后期强度增长也较好,半年和一年的强度还比28d强度增长15~30%左右。掺高效减水剂所配制的高强度混凝土的早期强度发展状况,可参见表9-2。

水泥品种和混凝土的流动度对混凝土强度发展都有影响,采用早强水泥、低塑性混凝土早期强度发展速度较快;反之,掺有混合材料的水泥,流动度大的混凝土其早期强度发展相对较缓慢些。



不同标号混凝土早期强度发展情况

表 9-2

外 加 剂	混凝土标号 (MPa)	强度百分率(%) (以28d强度为100%)		
		1d	3 d	7 d
不 掺	30~40	15	35	60
掺高效减水剂	50~60	25~50	40~75	70~85
	70~80	30~35	60~80	75~90
	90~100	40~65	65~85	80~95

## 二、轴心（棱柱体）抗压强度

掺高效能减水剂高强度混凝土的轴心抗压强度 ( $R_a$ ) 与立方体抗压强度 ( $R$ ) 的比值略大于普通混凝土 ( $\frac{R_a}{R}$  约为0.8), 据清华大学和铁道科学研究院的试验资料, 其轴心抗压强度与立方体抗压强度的比值 ( $\frac{R_a}{R}$ ) 分别为0.896和0.895。  $\frac{R_a}{R}$  的比值和强度值影响不大, 因而, 有关设计仍可取  $R_a = 0.7R$ , 对工程更为安全。

## 三、抗折及抗拉强度

掺加高效减水剂所配制的混凝土, 其抗压强度增长明显, 而抗拉强度和抗折强度增长较少。据铁道科学研究院的试验结果, 其抗拉强度与抗压强度之比远低于中、低标号强度的混凝土。清华大学的测试结果, 其抗拉强度为抗压强度的  $\frac{1}{15} \sim \frac{1}{18}$ , 抗折强度为抗压强度的  $\frac{1}{8} \sim \frac{1}{10}$ 。

试验还表明, 抗拉和抗折强度值受养护的湿度影响较大, 潮湿条件下养护的强度值远大于自然条件下养护的强度值。

## 四、静弹性模量 ( $E_s$ ) 和动弹性模量 ( $E_d$ )

高强混凝土的弹性模量随着标号的提高而增加, 但并不是随强度的提高而成正比增长, 一般随着强度的不断提高弹性模量增长的速度逐渐趋于平缓。80MPa混凝土的弹性模量 ( $E_s$ ) 为

$(4.6-5) \times 10^4 \text{MPa}$ , 而 $100 \text{MPa}$ 混凝土其弹性模量( $E_s$ )略大于 $5 \times 10^4 \text{MPa}$ 。

日本资料介绍,  $60 \sim 100 \text{MPa}$ 混凝土的 $E_s$ 只有 $(3.5 \sim 4.0) \times 10^4 \text{MPa}$ 。

高强混凝土的静弹性模量波动大, 可以认为是粗集料品种和骨灰比的影响结果。据铁道科学研究所的试验结果, 在同强度条件下, 花岗岩比石灰石混凝土的静弹性模量( $E_s$ )低35%, 而减水剂品种对 $E_s$ 的影响一般在10%以内。

有关试验表明, 掺与不掺高效减水剂混凝土的静弹性模量( $E_s$ )与动弹性模量( $E_d$ )的比值分别为0.86和0.85。在加荷应力为 $0.40 R_a$ 和 $0.30 R_a$ 的条件下, 三个月后 $\frac{E_s}{E_d}$ 由原来的0.85~0.86提高到0.90。

### 五、收缩与徐变

国内外不少研究者对掺加高效减水剂所配制的高强混凝土的收缩和徐变性能作了一定的研究。高效减水剂用于改善流动性, 增大坍落度时, 混凝土的收缩值之比与不掺外加剂的混凝土相当或稍有增大; 用于减水增强或节省水泥时, 其收缩值相当或稍有减小。

在相同材料相同配合比, 不同荷载应力下(如 $0.30 R_a$ 或 $0.4 R_a$ ), 混凝土徐变呈线性, 此时, 徐变变形随荷载应力的增大而成正比地加大。徐变系数, 徐变度和长期变形模量基本不变。与普通(基准)混凝土相比, 掺减水剂增大流动度, 其混凝土的徐变保持不变或稍大; 掺减水剂降低水灰比, 提高强度时(在相同应力状态下), 其混凝土的徐变, 徐变系数、徐变度均减小, 长期变形模量变大。应用高效减水剂配制高强混凝土, 可以认为对预应力混凝土结构是有利的。

掺加高效减水剂所制备的高强混凝土, 虽然具有快硬早强特性, 但不能克服早期加荷其徐变值将增大的问题。因此, 对需早期放张或张拉的预应力混凝土及构件, 须注意此问题。

另外，掺加高效能减水剂所配制的高强混凝土，随着混凝土标号的提高，其受压疲劳极限强度和混凝土的不透气性、抗渗性、抗冻性以及抗盐类腐蚀等性能均有不同程度的改善和提高。若对于要求具有高抗冻融性的高强混凝土，宜采用高效能减水剂与少量引气剂复合使用。

国产的高效能减水剂（高浓）中含氯量一般都不大于2%，通过电化学阳极极化电位测定和对混凝土中预埋钢筋的（干湿快速试验）长期观察，均未发现对钢筋锈蚀有促进作用。

### 9.1.3 高强混凝土的应用

我国在七〇年代中期开始使用高效减水剂配制高强混凝土，使用中取得节能（取消蒸汽养护或缩短蒸养时间）、节省水泥用量和降低工程造价等技术经济效果。目前在铁路工程的预应力混凝土桥梁和轨枕的生产中，采用高效减水剂配制的50、55和60 MPa级高强混凝土已进入生产应用阶段。表9-3为铁道科学研究院收集我国应用高强混凝土的部分工程和制品实例。

### 9.1.4 施工注意事项

在流动性相当（即减水）的条件下，高效减水剂对混凝土的凝结没有多大影响，但在相同水灰比（坍落度增大）或气温较低、掺量较大时，混凝土的凝结时间往往会延缓。因此，在确定后张法预应力结构抽拔管道和拆模时间时，应根据试验来决定。

用高效能减水剂配制的高强混凝土，由于其坍落度损失大于不掺或掺木钙的混凝土（粘度大），因此，浇灌完毕后的表面处理（抹面）更应认真对待。

配制高强混凝土所使用的水泥水化热高，同时水泥用量又较大，因此，混凝土内部的温升较高，较大的温度应力有可能导致混凝土结构或制品产生裂缝。为此，在混凝土浇灌后应注意结构物或制品的内外温差，当内外温差过大时，应采取保温措施。由于高强混凝土中的水泥用量大，相比之下混凝土的干缩也大，为此，更要重视和加强潮湿养护。

所用水泥温度过高或搅拌混凝土用水温度过高（50℃以上）

表 9-3 高强混凝土应用实例

工 程 名 称	配 合 比 水泥:砂:石	减水剂 (%)	水泥标号 及用量 (kg/m <sup>3</sup> )	水灰比	坍落度 (cm)	试件抗压强度(MPa)			备 注
						$R_s$	$R_7$	$R_{28}$	
5000吨水压机混凝土 机架	1:0.79:2.43	—	(900号水 泥)530	0.34	1.25	511	625	717	上海建科 所
红水河96m跨预应力 混凝土斜拉桥	1:1.45:2.18	FDN(R) 0.54~0.74	(600号水 泥)495	0.32~0.34	10±2	440	565	709	铁道科学 研究院柳 州铁路局
钢筋混凝土防护门	1:1.06:2.68	NF 1.0	(600号水 泥)500	0.28~0.32	0~3	—	500~617	657~696	清华大学 等
济南黄河公路大桥30 m跨槽形梁及索塔		MF 0.75	(500号水 泥)435	0.35	4	428	—	576	山东省交 通厅
31.7m跨预应力混 凝土梁	1:1.216:2.341	UNF II 1.0	(600号水 泥)510	0.345	6~8			≥600	丰台桥梁 厂(40℃ 蒸汽)
预应力混凝土轨枕	1:1.185:2.836	NF 0.5	(600号水 泥)470	0.298	干硬			≥600	丰台桥梁 厂(80~ 85℃蒸汽)
预应力混凝土轨枕	1:1.30:2.85	FDN(S) 0.5	(600号水 泥)460	0.29	干硬			≥600	株洲桥梁 厂(80~ 85℃蒸汽)

注:当时采用硬练水泥标准。

时,有可能使掺高效减水剂的混凝土产生假凝,失去减水剂的减水增强效能。应注意将水泥(通常指散装水泥)或搅拌用水的温度降低。

若高效减水剂中需复合其他改性组分,应通过试验证明这些复合组分不影响混凝土的凝结硬化和体积稳定性,而且对钢筋没有锈蚀促进作用。

## 9.2 中、低标号混凝土

由于混凝土材料及工艺的发展,近二、三十年来混凝土的平均标号提高较快。但从我国实际情况来看,无论是工业民用建筑工程或其他土建工程,30MPa左右的混凝土仍占主要地位。因而,中、低标号混凝土应用外加剂的技术仍是我国一个重要问题。通常,配制中、低标号混凝土所用的水泥标号低,水泥用量少,水灰比大,所以更应注意氯盐、硫酸盐等外加剂对混凝土和钢筋可能产生的副作用,例如,氯盐对钢筋钝化膜有可能产生破坏作用,因此,对其使用于钢筋混凝土中时,应有一定限量。硫酸钠对硅酸盐水泥的适应性较差,单独使用并掺量不当时,可能产生混凝土的体积膨胀和后期强度降低的情况。硫酸钠用量不当时,若集料中含有活性二氧化硅并且在潮湿环境下,有可能产生碱—集料反应。

### 9.2.1 常温下外加剂的选用

为了改善中、低标号混凝土的和易性,提高强度和耐久性,节省水泥用量和降低成本,通常可采用普通减水剂或引气减水剂。减水剂吸附在水泥颗粒表面,将水泥浆体中的凝聚结构分散解体,释放出游离水,改善和易性。但其作用效果与水灰比,原始浆体的粘度等因素有关。若水灰比低,原始浆体粘度大,其分散和减水效果就较显著。反之,分散和减水效果就不太明显。引气剂是依靠引入众多独立、微小气泡改善集料间润滑作用,而改善其和易性的。因此、引气剂对于大水灰比贫配合混凝土(水泥

用量少)的减水效果要大于低水灰比富配合混凝土。由此可见,减水剂或引气剂的减水和增强效果,与混凝土的配合比密切相关。为此,选用何种外加剂,才能取得更好的技术经济效益,该视混凝土配合比等具体状况而异。

日本资料表明,混凝土的坍落度和单位水泥用量为定值时,其减水程度随着粗集料最大尺寸和水泥用量多少而变化。每增加1%含气量可减水2~4%。混凝土中水泥用量越低(水灰比越大),含气量所引起的减水效果越大。同配合比的混凝土,掺引气剂者比不掺者可以减少用水量8~9%。

三三〇工程局对木钙、糖蜜和引气剂混凝土的减水率作了对比试验(在不同水灰比时)。其结果表明:水灰比较大(如0.70)的贫配合混凝土,由于水泥砂浆量少,不足以填充粗集料间的空隙,若掺减水剂进一步减少水和水泥的用量,势必造成水泥浆体的不足而引起和易性恶化;但若掺入引气剂,则由于引入相当多的微细气泡,增大了水泥砂浆的实际体积,就能充足地填充粗集料孔隙,因而和易性得到改善。因此,对于大水灰比低标号的贫配合混凝土,掺引气剂的效果将优于掺普通减水剂。

综合上述情况,可以看出,目前一般将木钙减水剂,看作最经济有效的外加剂,掺用于任何中、低标号混凝土中,不是完全合理的。对于水灰比较大(大于0.60)的贫配合混凝土,掺用引气剂将比木钙取得更好的技术经济效益。

引气剂与减水剂复合使用对改善混凝土和易性,增加强度,提高耐久性等方面都优于单掺引气剂或单掺减水剂。引气剂、减水剂、早强剂等数种以上单剂复合,综合了各自的优点,发挥各种单剂的效能,可取得较优的技术经济效益。

### 9.2.2 夏季和冬季施工用外加剂的选用

夏季和冬季施工的混凝土(这里主要是指中、低标号混凝土)与常温混凝土相比,有显著差别,从而所选用的外加剂也并不完全相同。

#### 一、夏季施工用外加剂

夏季施工时，由于搅拌时混凝土温度高，水泥的水化速度和水分蒸发较快。因此，混凝土的坍落度损失较大、新拌混凝土容易变硬，造成施工困难及先后施工的混凝土之间结合不良，硬化初期就产生干缩裂缝等问题。为解决上述诸多问题，迫切需要使用缓凝剂，有效地抑制水泥的水化速度。

为达到缓凝的目的，宜选用缓凝剂或缓凝减水剂，如糖蜜、木钙等。还应选用水化热低的水泥。砂、石集料应尽量避免阳光直射。可能条件下，使用井水，尽量缩短混凝土的运输和停放时间。采用夜间施工和适当提高混凝土拌合物的坍落度也是解决夏季施工的措施。有条件的情况下，宜采用外加剂的分批掺加工工艺，可有效地克服夏季混凝土施工中出现的问题。

夏季施工的混凝土，更要重视早期潮湿养护。

高温季节混凝土外加剂品种选择参考表，详见表9-4。

## 二、冬季施工用外加剂

冬季施工时，由于气温低，混凝土的强度发展受到阻碍，甚至会受到冻害。因此，在冬季施工时应充分认识新拌混凝土对温度的敏感性。当温度低于 $0^{\circ}\text{C}$ 时，新拌混凝土中的水有可能转化成冰晶，体积增大并使混凝土产生内应力和造成骨料与水泥浆之间相对位移。另外，由于混凝土内部的水分向负温表面迁移，混凝土局部形成冰聚体而导致结构破坏。

混凝土的冻结与水泥的水化程度密切相关，如表9-5所列。

新拌混凝土成型后立即受冻，由于凝胶体含量很少，几乎所有的水都处于水泥颗粒间的孔隙中或在凝胶体间的毛细孔中，而只有极少部分水具有强固的吸附力时，则大部分水（91%）在 $-3^{\circ}\text{C}$ 时即已转变成冰晶了。

水在 $4^{\circ}\text{C}$ 时密度最大，因此，当混凝土内部温度下降到 $4^{\circ}\text{C}$ 以下时，实质上水泥水化所需的水即开始产生体积膨胀，对于新拌混凝土新形成的水泥凝胶体结构将会造成损害。如果不充分认识负温对混凝土的危害性，不仅会贻误工期，浪费人力物力，而且会造成严重的工程质量事故。

高温季节混凝土外加剂品种选择参考表

表 9-4

序号	外加剂		水灰比	坍落度 (cm)	抗压强度 [MPa/%]				
	名称	掺量 (C×%)			1 d	3 d	7 d	28d	半年
1	空白	—	0.55	0.8	7.6/100	15.2/100	22.9/100	33.3/100	47.3/100
2	AF	0.7	0.47	0.6	15.3/201	27.3/180	32.8/143	41.5/125	57.5/122
3	NF	0.5	0.47	0.6	16.5/217	28.5/188	36.0/157	45.9/138	57.7/122
4	FDN	0.5	0.47	1.7	16.8/221	28.6/188	35.2/154	44.8/135	57.4/121
5	UNF-2	0.5	0.47	2.6	16.1/212	28.3/186	35.5/155	44.6/134	58.4/123
6	SN-2	0.6	0.47	1.1	16.0/210	28.9/190	35.2/154	46.3/139	58.0/123
7	JN	0.75	0.47	6.4	13.1/172	26.4/174	30.1/131	38.5/116	50.9/108
8	建1型 (低浓)	0.60	0.47	2.0	10.5/138	18.7/123	27.1/118	35.6/107	43.8/93
9	木钙	0.25	0.48	3.7	7.4/97	15.5/102	22.6/99	32.0/96	41.6/88
10	NC	3.0	0.50	0.1	14.5/191	24.7/163	28.7/125	35.0/105	42.2/89
11	H型	3.0	0.50	1.9	15.0/197	23.5/155	28.4/124	36.1/108	44.1/93
12	NSZ	1.5	0.49	0.1	14.3/188	23.0/151	29.5/129	33.0/100	44.7/95
13	AF + 元明粉	0.7 + 1.0	0.47	3.4	13.5/178	22.5/148	28.0/122	33.4/100	44.3/94

注: (1) 气温 25~30℃; 水泥:砂:石 = 1:1.575:2.925, 水泥用量 400 kg/m<sup>3</sup>, 宜兴水泥厂 425<sup>#</sup> 普硅水泥; 河砂 (砂率 35%,  $MK = 2.57$ ); 碎石 (粒径 5~15mm); 外加剂经烘干后通过 100 目筛, 掺加方法为干粉掺水法。

(2) 摘自苏州水泥制品研究院资料。

混凝土不同强度冻结时的含冰量

表 9-5

温 度 (°C)	混凝土中的含冰量 (%)				
	浇灌后 立即冻结	不同强度 ( $R_{28}$ ) % 时冻结			
		15	50	70	100
-3	91	43	20	14	10
-5	92	58	27	22	18
-10	92	66	42	38	33
-15	93	73	58	44	41
-20	94	74	63	49	43
-30	96	78	65	54	49
-45	97	87	68	57	52

注: 摘自“混凝土冬季施工理论与方法”一书。



混凝土冬季施工方法归结起来为三类：蓄热法、外部加热法（所采用的热源有蒸汽、电、热空气、红外线等）和外加剂法。实际施工时，往往根据工程具体条件，将两种或几种方法结合使用。例如目前国内最常用的是化学外加剂与蓄热法结合使用，具有较优的技术经济效益。

冬季施工混凝土有冷混凝土、负温混凝土和低温早强混凝土三种。冷混凝土是指在寒冷条件下，除水之外的混凝土组分既不进行防护又不加热，成型后又不采取任何保温措施，完全在寒冷状态下施工的混凝土。负温混凝土是指在负温下施工的混凝土，在养护过程中不采用加热措施，但并不排除对混凝土组分（砂、石和水等）进行保温、防护或加热，大多在成型后对新浇筑的混凝土进行保温防护，采用蓄热法施工。低温早强混凝土是指在较低的正温或不太低的负温下施工的混凝土，在养护过程中不采用加热措施，有时仅对水进行加热，对成型后新浇筑的混凝土进行保温防护，采用蓄热法施工。

冷混凝土、低温混凝土加入化学外加剂的作用在于使拌合水的冰点下降，以便有足够的液相促使水泥水化，设计温度以气温作为依据。低温早强混凝土加入化学外加剂的作用在于使它在低温（ $0^{\circ}\text{C}$ 以上）下较快硬化，而当混凝土达到受冻临界强度之后，混凝土内部温度才降到零下，它的设计温度以混凝土内温作为依据。

1. 抗冻剂：在冬季施工混凝土时，用掺入抗冻剂以降低拌合水的冰点，促使它在负温条件下水泥仍能进行水化。上述冷混凝土就是掺入大量抗冻剂的混凝土。负温混凝土也掺用抗冻剂，由于负温混凝土对材料采取加热和混凝土蓄热保护，其混凝土总是高于最低气温，所以负温混凝土可选用的抗冻剂品种较为广泛并掺量也较低。

常用的抗冻剂有：氯盐（ $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ ）、亚硝酸钠（ $\text{NaNO}_2$ ）、碳酸钾（ $\text{K}_2\text{CO}_3$ ）、氨水（ $\text{NH}_4\text{OH}$ ）等。

抗冻剂的掺量与混凝土硬化时的计算温度有关，见表9-6。

# 黑龙江低温研究所研究了冷混凝土和负温混凝土的最佳含冰

抗冻剂的建议掺量

表 9-6

混凝土硬化时的 计算气温 (平均) (°C)	外加剂掺量(水泥重量%)			
	NaCl + CaCl <sub>2</sub>	NaNO <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + HKM	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 塑化剂
- 5	3+0	5	2.5+2.5	5
-10	3.5+1.5	7	4.5+4.5	7
-15	3+4.5	10	9+3	10
-20	—	—	11.25+3.75	12
-25	—	—	—	15
-30	—	—	—	—

混凝土硬化时的 计算气温 (平均) (°C)	外加剂掺量(水泥重量%)		氨 水 (NHOH) 浓度(%)
	(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) + 塑化剂	HHXKM	
- 5	5 + (0.5~0.75)	4	—
-10	7 + (0.75~1)	8	8
-15	10 + (1~1.25)	10	—
-20	12 + (1~1.25)	12	12
-25	—	15	—
-30	—	15	15

注：(1) HKM——亚硝酸钙；

HHXKM——硝酸钙、亚硝酸钙、氯化钙、尿素。

(2) 本表摘自《国外外加剂规程》(BS5075)。

## 掺抗冻剂混凝土初始成冰量与强度关系 (-10°C下受冻)

表 9-7

初始成 冰 量 (%)	碳酸钾混凝土强度(MPa)			亚硝酸钠混凝土强度 (MPa)			氨水混凝土强度 (MPa)		
	7 d	14 d	28 d	7 d	14 d	28 d	7 d	14 d	28 d
0	4.1	5.5	7.0	0.5	1.9	4.4	0.2	2.5	6.2
20	3.9	6.7	7.9	0.6	2.3	5.4	0.5	3.2	6.6
40	4.7	6.4	8.8	0.7	3.0	6.0	0.6	3.3	7.8
60	3.0	5.4	6.2	0.9	2.1	5.5	0.6	2.6	6.3

量。通过研究认为掺抗冻剂混凝土早期受冻有冰析出,对混凝土的结构形成非但不起破坏作用,反而是有益的。(此观点与上述冰胀压力导致混凝土强度下降或破坏的观点不同)。试验结果见表9-7。

由表9-7可见:掺三种抗冻剂的混凝土,在拌合水初始成冰率占40%以内时,混凝土强度均比未受冻的提高;当成冰率达60%时,除碳酸钾外,其他二种抗冻剂混凝土的强度均未见降低。

黑龙江低温研究所在实验的基础上提出如下抗冻剂用量计算公式:

$$a = C(1 - i) \frac{W}{C} \cdot dt$$

式中  $a$  ——抗冻剂掺量(水泥重量%);

$i$  ——计划的初始含冰率(%);

$C$  ——外加剂浓度(%);

$\frac{W}{C}$  ——操作要求的水灰比;

$dt$  ——对应设计温度的抗冻剂溶液密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

根据上列公式计算,常用抗冻剂的用量见表9-8和9-9。

## 2. 早强剂及复合早强减水剂

混凝土的强度增长与温度关系密切,如在4°C时,混凝土的强度增长速度仅为15°C时的一半,当温度降到-1~-1.5°C时,混凝土中的游离水开始结冰,水泥水化作用停止,混凝土的强度增长也停止。因此,在冬季气温较低或处于负温施工时,应掺加早强剂或早强减水剂,加速水泥硬化速度,使之快硬早强,在混凝土内部温度降到零下之前已达临界强度。新拌混凝土的最低防冻时间或允许受冻的临界强度引人注目。GBJ10-65规定受冻的临界强度值约为混凝土标号的40%,也不得低于5MPa。数个国家规范规定的允许受冻临界强度,见表9-10。

从提高早期强度、减轻混凝土的冻害出发,选用早强剂(氯盐、硫酸盐、硝酸盐、甲酸钙等)、复合早强减水剂(NC剂、H剂、MSZ、3F、NSJ等)、尤其是引气型复合早强高效减水剂(AF+元明粉、S剂等)是非常有益的。

不同设计温度下常用抗冻剂用量（不考虑初始成冰率）

表 9-8

水灰比	抗 冻 剂	抗冻剂掺量(水泥重量%)			
		设 计 温 度 (°C)			
		- 5	- 10	- 15	- 17
0.40	亚硝酸钠	4.5	8.7	—	—
	碳 酸 钾	5.9	10.7	13.8	15.0
0.45	亚硝酸钠	5.1	9.8	—	—
	碳 酸 钾	5.6	12.1	—	—
0.50	亚硝酸钠	5.65	—	—	—
	碳 酸 钾	7.3	13.4	—	—
0.55	亚硝酸钠	6.7	—	—	—
	碳 酸 钾	8.1	14.8	—	—
0.60	亚硝酸钠	6.8	—	—	—
	碳 酸 钾	8.8	—	—	—
0.65	亚硝酸钠	7.35	—	—	—
	碳 酸 钾	9.5	—	—	—

注：摘自黑龙江低温研究所资料。

但掺用早强复合剂时应注意：各组分间不发生化学反应；氯盐可能会促使混凝土中钢筋的锈蚀，因此，在预应力钢筋混凝土或钢筋混凝土结构（制品）中，所掺用氯盐或含氯离子的外加剂，应严格按有关规范规定控制其掺量；掺用硫酸钠复合剂时，应注意对水泥品种的适应性和剂量，虽然目前还没有发现硫酸钠对钢筋锈蚀有不利影响，但实验证明它促进碱—集料反应，因此，不能掺于含有活性集料的混凝土中；使用粉末状复合剂应尽可能防止受潮结块（若有些结块应筛除，若已大量受潮结块就不能使用），注意倾撒在水泥上防止将粉末状复合剂倒入潮湿的砂、石集料上。

不同设计温度下常用抗冻剂用量 (考虑初始成冰率)

表 9-9

水 灰 比	抗 冻 剂	抗冻剂掺量(水泥重量%)									
		设计温度(混凝土硬化温度)(°C)									
		- 5	- 10	- 15	- 18	- 20	- 25	- 30	- 35	- 40	- 50
0.40	亚硝酸钠	2.25	4.35	5.75	6.56	—	—	—	—	—	—
	碳 酸 钾	3.0	5.35	6.90	—	8.3	9.3	10.3	11.2	—	—
	25%的氨水	3.82	6.96	9.2	—	11.5	12.1	13.6	15.0	15.8	18.0
0.45	亚硝酸钠	2.55	4.9	6.46	7.4	—	—	—	—	—	—
	碳 酸 钾	3.3	6.05	7.8	—	9.3	10.5	11.6	12.6	—	—
	25%的氨水	4.4	7.83	10.3	—	12.9	13.6	15.3	16.8	17.8	20.2
0.50	亚硝酸钠	2.83	5.43	7.19	8.2	—	—	—	—	—	—
	碳 酸 钾	3.65	6.7	8.65	—	10.3	11.6	12.9	14.0	—	—
	25%的氨水	4.90	8.7	11.5	—	14.4	15.2	17.0	18.7	19.7	22.8
0.55	亚硝酸钠	3.10	5.95	7.9	9.03	—	—	—	—	—	—
	碳 酸 钾	4.05	7.4	9.52	—	11.4	12.8	14.2	—	—	—
	25%的氨水	5.4	9.56	12.6	—	15.8	16.7	18.7	20.6	21.7	24.7
0.60	亚硝酸钠	3.4	6.5	8.6	9.85	—	—	—	—	—	—
	碳 酸 钾	4.4	8.06	10.04	—	12.4	14.0	—	—	—	—
	25%的氨水	5.9	10.4	13.8	—	17.2	18.2	20.4	22.6	23.7	27.0
0.65	亚硝酸钠	3.67	7.03	9.35	—	—	—	—	—	—	—
	碳 酸 钾	4.8	8.74	11.25	—	13.4	15.1	—	—	—	—
	25%的氨水	6.36	11.3	14.9	—	18.7	19.7	22.0	24.4	25.6	29.2

注: 摘自黑龙江低温研究所资料。

掺加抗冻剂、早强剂、引气剂和复合外加剂能提高抗冻害的机理归纳如下: 降低混凝土冰点温度, 使混凝土内部的水分在达冰点时全部或大部分不产生冰晶; 提高早期强度, 加速水泥的水

几个国家规范规定的允许受冻临界强度

表 9-10

国 别	允许受冻临界强度(N/mm <sup>2</sup> )
瑞 典	2.5~4.5
美 国	3.5
丹 麦	3.5 (或25% $R_{28}$ )
日 本	6.0
芬 兰	4~8.5
挪 威	4~8.5
加 拿 大	7~10.5
瑞 士	14.5
苏 联	设计标号为15MPa时, 50% $R_{28}$ ; 设计标号为20~30MPa时, 40% $R_{28}$ ; 设计标号为40~50MPa时, 30% $R_{28}$ .

注:  $1\text{N/mm}^2 = 10.2\text{kg}\cdot\text{f/cm}^2$  (简单算法为 $10\text{kg}\cdot\text{f/cm}^2$ )。

低温季节混凝土外加剂品种选择参考表

表 9-11

序 号	外 加 剂		水灰比	坍落度 (cm)	抗压强度(MPa/%)		
	名 称	掺 量 (C×%)			3 d	7 d	28 d
1	空 白	—	0.5	2.9	6.9/100	17.5/100	30.4/100
2	元 明 粉	2	0.5	3.2	11.8/177	22.8/130	33.3/110
3	AF+元明粉	0.7+2.0	0.43	3.8	17.6/255	32.7/187	39.5/130
4	S 型	2.0	0.43	3.0	13.7/198	30.1/172	44.3/146
5	NSZ	1.5	0.44	2.5	13.4/194	33.3/190	41.0/135
6	3F	2.0	0.45	4.5	12.3/178	22.2/127	43.2/142
7	H型	3.0	0.45	2.8	—	26.0/153	48.8/160
8	NC	3.0	0.46	2.0	13.1/190	28.9/165	45.1/148
9	AF	0.7	0.43	2.4	98/142	24.4/139	38.3/126
10	NF	0.5	0.43	2.6	84/122	22.1/126	37.8/124
11	木 钙	0.25	0.42	4.5	52/75	19.0/108	35.9/118

注: (1) 气温3~10°C下自然养护; 水:砂:石=1:1.575:2.925, 水泥用量400kg/m<sup>3</sup>, 砂率35%; 中国水泥厂425<sup>#</sup>普硅水泥, 河砂, 碎石(5~20mm)。

(2) 摘自苏州水泥制品研究院资料。

化、硬化, 使混凝土在较短时间内达到受冻临界强度, 增强混凝土的抗冻害能力; 减少混凝土用水量, 即减少了冻胀的内因; 混

凝土中引入一定量独立而微小的气泡，可缓冲水结冰所引起的冰胀力。

低温季节混凝土外加剂品种选择参考表，详见9-11。

## 9.3 大 体 积 混 凝 土

与一般钢筋混凝土相比，大体积混凝土具有形体庞大、混凝土数量较多、工程条件复杂、施工技术和质量要求较高等特点。因此，除了必须具有足够的强度、刚度和稳定性以外，还应满足结构物的整体性和耐久性等方面的特殊要求。如何防止大体积混凝土因水泥水化热引起的温度裂缝，一直是工程技术界长期关心和共同研究的重要课题。到底混凝土块体多大，才能称为大体积混凝土呢？目前为止很难下一个确切的定义。日本建筑学会标准（JASS5）的定义是“结构断面最小尺寸在80cm以上；水化热引起混凝土内的最高温度与外界气温之差，预计超过25℃的混凝土，称为大体积混凝土”。

建筑工程的大体积混凝土与水利水电工程（如混凝土水坝、水闸、船坞、港工构筑物等）一样，在施工阶段都存在着一个温度应力及温升控制的问题，但它们之间也有些差别和不同点（表9-12），这就决定了在技术措施和施工方法上有所差异。

### 9.3.1 大体积混凝土中外加剂的作用

由于大体积混凝土结构物断面较厚，一般都要采用分层浇灌、捣实，为了保证混凝土上下层之间在初凝前结合好，不致产生“冷缝”，要求混凝土具有较强的缓凝性。另外，水泥在水化过程中要放出一定的水化热，而混凝土又是热的不良导体，这些水化热聚集在结构物内部不易散失。通过实测，水泥水化热引起的温升，在水利工程中一般为15~25℃，而在建筑工程中一般为20~30℃，甚至更高。水泥水化热引起的绝热温升，是与单位混凝土体积中水泥用量和水泥品种有关，并随混凝土的龄期按指数关系增长，一般在10~12d接近于最终绝热温升。但由于结构物有一

建筑工程和水利水电工程大体积混凝土特征比较表 表 9-12

项 目	水 利 水 电 工 程	建 筑 工 程
结构断面	块体厚、体积大、混凝土总量大	块体薄、体积小、混凝土总量较小
配 筋	无筋或构造配筋	按受力情况配筋
混凝土标号	设计标号低、单方水泥用量较小	设计标号高，单方水泥用量较多
浇筑方法	可以合理分缝分块，减少一次混凝土的浇筑量	整体性要求高，结构物的混凝土要求一次连续浇筑
使用阶段的影响	外界气温和水温的变化对结构物有较大的影响	大多数结构物都置于室内或埋入土中，受外界条件变化影响较小

注：摘自“大体积混凝土施工”一书。

个自然散热条件，实际上混凝土内部的最高温度，大多发生在混凝土浇筑后的最初3~5d，当时混凝土的强度和弹性模量都很低，对水化热所引起的急剧温升约束不大，相应的温度应力也较小。随着混凝土龄期的增长，弹性模量的增高，对混凝土内部降温收缩的约束也就愈来愈大，以致产生很大的拉应力。当混凝土的抗拉强度不足以抵抗这种拉应力时，便开始出现温度裂缝。

选用缓凝型减水剂可满足延缓混凝土的凝结和降低温升的目的，从而显著地提高大体积混凝土的质量。

#### 一、木钙、糖钙等类减水剂的缓凝作用

若混凝土中掺入水泥重量0.2~0.3%的木钙、糖蜜类减水剂，其凝结时间可显著延缓，从而施工方便，避免出现“冷缝”，见表9-13和9-14。

用柠檬酸作为混凝土表面缓凝剂处理水平施工缝简便可行。在刚浇筑振实的混凝土表面，用0.1~0.2MPa气压均匀喷洒一层厚约1mm，剂量为40~100g/m<sup>2</sup>的柠檬酸溶液。由于喷射压力的作用，可使柠檬酸渗入混凝土面层以下2mm左右的深度，使其



木钙减水剂对水泥水化热的影响

表 9-13

序 号	木钙掺量 ( $C \times \%$ )	水化热(cal/g)			放 热 峰		推迟出现放热 峰的时间(h)
		1 d	3 d	7 d	出现时间 (h)	温 度 ( $^{\circ}C$ )	
1	0	25.5	39.1	48.2	21.5	33.3	0
2	0.25	15.4	35.4	48.7	29.4	29.9	7.9

注: 325号东风矿渣水泥。

3FG-2 对水泥水化热的影响

表 9-14

水 泥	3FG-2掺量 ( $C \times \%$ )	第一峰出现时间 (h: min)	第一峰温度 ( $^{\circ}C$ )	第二峰出现时间 (h: min)	第二峰温度 ( $^{\circ}C$ )	各龄期水化热(Cal/g)			
						相对百分率			
						1 d	3 d	5 d	7 d
唐山水泥	0			10:53	43.4	$\frac{65}{100}$	$\frac{70}{100}$	$\frac{73}{100}$	$\frac{76}{100}$
	0.27	0:20	34.8	30:00	32.2	$\frac{25}{38}$	$\frac{65}{93}$	$\frac{70}{96}$	$\frac{73}{96}$
中国水泥	0			7:53	34.3	$\frac{46}{100}$	$\frac{60}{100}$	$\frac{64}{100}$	$\frac{67}{100}$
	0.27	1:35	31.3	55:00	25.6	$\frac{16}{35}$	$\frac{49}{82}$	$\frac{61}{95}$	$\frac{65}{97}$

表面形成缓凝层, 待下面的混凝土产生2.0MPa以上的强度后, 则用0.5~0.7MPa压力的风水枪冲除缓凝层, 冲刷后露出新鲜、干净的混凝土面, 以利于新老混凝土的结合。用柠檬酸处理混凝土水平施工缝, 其抗剪断、抗拉强度、抗冻、抗渗性能, 均优于现行广泛采用的人工凿毛或压力水冲毛的方法。质量好, 成本低, 工效高, 劳动强度低。

采用缓凝剂处理混凝土施工缝的质量, 尚与喷洒时间、冲洗时间、柠檬酸溶液的浓度及喷射压力等因素有关。

## 二、减少了水泥用量

应用减水剂后水泥用量可减少10%左右,从而减少了混凝土内温升的热源。为了较多地减少水泥用量,减少水化热及改善和易性,在大体积混凝土中还可掺入适量的粉煤灰,进一步减少混凝土内温升的热源。

### 三、水泥水化速度受到抑制

在混凝土中掺木钙、3FG-2(糖蜜类缓凝减水剂,主要成分为甘蔗糖蜜酒精废液和栲胶废渣磺化物)后,龄期1~3d的水化热减少,热峰出现的时间推迟,峰值降低。

### 9.3.2 应用实例

#### 一、宝钢混凝土基础工程

近年来,在许多重点工程中相继采用泵送混凝土新技术,这对于加速施工进度,保证大体积混凝土的整体浇筑都有很大的好处。但泵送混凝土中所使用的水泥量大,浇筑速度快,相应的发热量也大,这就增加了结构物开裂的危险性。宝钢基础工程中针对上述情况,在泵送混凝土中使用木钙,不仅改善了混凝土的和易性和可泵性,而且在实践中采取了一些保证质量的措施,较好地解决了大体积混凝土的开裂问题。这些技术措施归纳为:在保持水灰比不变的基础上,增大混凝土的坍落度(掺用0.25%木钙减水剂),并在现场进行二次搅拌或在运拌车内连续慢速搅拌,进一步改善了混凝土的和易性;利用木钙减水剂缓凝的特点,进行二次振捣,进一步提高混凝土的密实度从而提高强度;由于木钙减水剂的掺入,改善了混凝土的和易性,因而提高了泵送效率,进一步保证了结构的整体性,同时每 $\text{m}^3$ 混凝土还可节省0.53元,因而技术经济效益较显著。

#### 二、葛洲坝混凝土工程

葛洲坝水利枢纽工程由船闸、电厂、泄水闸和冲砂闸等主要混凝土建筑物组成。建筑物的结构形式属大厚宽的板、梁、墩柱。混凝土搅拌厂至浇筑地点的运输时间约需40min,工程所在的地区夏季炎热,月平均最高气温 $33^{\circ}\text{C}$ ,最高气温达 $41^{\circ}\text{C}$ ,持续时间较长。所以,控制混凝土的温升成为施工中一个突出的问题。

针对上述问题，施工单位采用木质素磺酸钙减水剂，浇筑了混凝土450万 $\text{m}^3$ ，不同程度地降低了坝体的绝热温升，改善了混凝土的和易性，控制了水泥的凝结速度，因而提高了混凝土的施工质量，同时，节约水泥8万余吨，节省工程投资451万元。

施工中，全年采用木钙减水剂，用调节木钙减水剂的掺量来满足不同气温时的混凝土和易性。夏季木钙减水剂掺量为水泥重量的0.35%，春秋季节为0.25%，冬季为0.20%。

### 三、乌江渡水电站混凝土工程

在乌江渡水电站施工中，为提高混凝土的耐久性，改善拌合物的工作性和和较大幅度地降低单位水泥用量，采用缓凝减水剂与引气剂复合使用的方案，取得了显著的技术经济效益。自1974年开工至1981年11月底止，共浇筑混凝土245万 $\text{m}^3$ ，总计节约水泥9.7万吨，金额达469万元。同时，改善了混凝土的工作性能，提高了混凝土的抗裂、抗渗、抗冻等性能，各项技术性能均达到或超过设计要求。

### 四、三门峡水坝混凝土工程

三门峡大坝是我国五十年代兴建的一座混凝土重力坝，坝高106m，坝顶全长846.6m，混凝土工程总量190万 $\text{m}^3$ 。1960年竣工，工程质量良好。当时坝体内部掺用纸浆废液塑化剂（木钙减水剂的前期产品），外部混凝土采用松香热聚物引气剂。后来，在三门峡增建和扩建工程中也应用塑化剂、取得节省水泥用量，提高工程质量的技术经济效果。

总之，选择大体积混凝土用外加剂（如木钙、糖蜜类减水剂、松香热聚物引气剂和多功能的复合剂等）须具备减水、缓凝、改善和易性、节省水泥和改善混凝土耐久性等性能。高效减水剂（如NF、FDN、UNF-2、SN-2、CRS等）的减水率可达20%左右，配制高强混凝土和使用于建筑工程中是合适的。但在水工大体积混凝土中，除特殊部位外，由于它存在价格昂贵、早强不缓凝、坍落度损失较快等特点，所以，一般不宜选用。

## 9.4 防水混凝土

防水混凝土分为普通防水混凝土、外加剂防水混凝土和膨胀水泥防水混凝土等。普通防水混凝土是以调整配合比的方法，来提高自身密实度和抗渗性的一种混凝土，根据工程所需的抗渗要求配制，其中石子的骨架作用减弱，水泥砂浆除满足填充和粘结作用之外，还要求能在粗集料周围形成一定厚度的、良好的砂浆包裹层，以提高混凝土的抗渗性。因此，要求水灰比限制在0.60以内，水泥用量一般不少于 $300\text{kg}/\text{m}^3$ ，砂率为35%左右，灰砂比一般不小于1:2.0。

要提高混凝土的抗渗性，首先要认识混凝土中水的通路（即孔隙）及其形成。混凝土是一种非匀质材料，从微观结构上看属于多孔结构。混凝土中的孔隙，按其成因可分为施工孔隙和构造孔隙两类。施工孔隙是由于浇筑、振捣不良引起的孔隙。构造孔隙主要取决于配合比，是在混凝土凝结硬化过程中产生的。构造孔隙，包括水泥水化产物凝胶本身所固有的胶孔、水泥水化过程中多余水分蒸发后在混凝土中遗留下来的毛细孔、水泥与集料在重力作用下，产生不同程度的相对沉降而产生的沉降孔隙等。其中凝胶孔的尺寸极小（ $15\sim 30\text{\AA}$ ），可认为是不渗水的。毛细孔的直径为数百埃至几千埃，水灰比愈大，水分蒸发后留下的毛细孔愈多，孔径也就愈大，因此，其渗水的可能性也愈大。混凝土浇灌后，由于保水性不良，砂、石产生沉降，水分上析，其中一部分沿着毛细管道析出至混凝土表面（外表泌水），另一部则聚积在粗集料下表面（内部泌水），形成积水层，水分蒸发后形成网络状相互连通的沉降孔隙。除凝胶孔隙外，其余的孔隙（毛细孔和沉降孔隙）的尺寸大于 $250\text{\AA}$ ，且是开放式的，是造成混凝土渗水的主要原因。要提高混凝土的抗渗性，关键是要减少混凝土内部的孔隙，改变孔隙的特征（形状和大小）以及堵塞渗水通道。

外加剂防水混凝土，即是在混凝土拌合物中，掺入少量能改善

混凝土抗渗性能的有机或无机物，满足工程防水需要的混凝土。其中有引气剂防水混凝土、减水剂防水混凝土、三乙醇胺防水混凝土和三氯化铁防水混凝土等。

#### 9.4.1 引气剂防水混凝土

引气剂防水混凝土，是国内应用较普遍的一种外加剂防水混凝土，是由混凝土拌合物中掺入微量引气剂配制而成。它具有良好的和易性、抗渗性、抗冻性和耐久性，且经济效果显著。我国目前主要应用的引气剂为松香热聚物和松香酸钠引气剂。

##### 一、引气剂能提高混凝土抗渗性能的原因

引气剂是一种具有憎水作用的表面活性物质，它可以降低混凝土拌合水的表面张力，搅拌时会在混凝土拌合物中产生大量微小、均匀的气泡，使混凝土的和易性显著改善，硬化混凝土的内部结构也得到改善；由于气泡的阻隔，使混凝土拌合物中自由水的蒸发路线变得曲折、细小、分散，因而改变了毛细管的数量和特征，减少了混凝土的渗水通道；由于水泥保水能力的提高，泌水大为减少，混凝土内部的渗水通道进一步减少；另外，由于气泡的阻隔作用，减少了由于沉降作用所引起混凝土内部的不均匀缺陷，也减少了集料周围粘结不良的现象和沉降孔隙。气泡的上述作用，都有利于提高混凝土的抗渗性。此外，引气剂还使水泥颗粒憎水化，从而也使混凝土中的毛细管壁憎水化，阻碍了混凝土的吸水和渗水作用，这也有利于提高混凝土的抗渗性能。

##### 二、影响引气剂防水混凝土性能的因素

影响引气剂防水混凝土性能的因素有引气剂的品种和掺量、水灰比、水泥和砂、搅拌时间、养护和振捣等。这些影响因素除养护外，都是通过含气量而影响混凝土性能的。

引气剂掺量：混凝土的含气量是影响引气剂防水混凝土质量的决定性因素，而含气量的多少，在已定引气剂品种的条件下，首先取决于引气剂的掺量。从提高抗渗性、改善混凝土内部结构及保持应有的混凝土强度出发，引气剂掺量应以获得 3 ~ 6 % 的含

气量为宜（松香酸钠的掺量约为水泥用量的万分之1到万分之3，松香热聚物的掺量约为万分之1）。

水灰比：引气剂防水混凝土气泡的生成与混凝土拌合物的稠度有关。水灰比低时，拌合物的稠度大，不利于气泡形成，使含气量降低；水灰比高时，虽然引气剂掺量不变，但拌合物稠度小，有利于生成气泡，含气量会提高。因此，水灰比不仅决定着混凝土内部毛细孔的数量和大小，而且影响气泡的数量和质量。为了使含气量控制在不超过6%，保证混凝土的抗渗性和强度，不同水灰比情况下，引气剂的极限掺量如下：水灰比为0.50时，引气剂掺量为万分之1到万分之5；水灰比为0.55时，掺量为万分之0.5到万分之3；水灰比为0.60时，掺量为万分之0.5到万分之1。

水泥和砂：水泥和砂的比例，影响混凝土的粘滞性。水泥所占比例越大，混凝土的粘滞性越大，含气量越小。为了获得一定的含气量就需要增加引气剂的掺量。反之，如果砂子的比例大，则混凝土的含气量上升，就应减少引气剂掺量。砂子的粒径影响气泡的大小，砂子越细，气泡尺寸越小；砂子越粗，气泡尺寸越大。但若采用细砂要增加混凝土配比中的水泥用量和用水量，收缩将增大。因此，工程中可因地制宜，采用中砂。

搅拌时间：搅拌时间对混凝土的含气量有明显影响。一般，含气量先随着搅拌时间的增加而增加，搅拌2~3 min时含气量达到最大值，如继续搅拌，则含气量开始下降。其原因可认为是随着搅拌的进行，拌合物中的氢氧化钙不断与引气剂钠皂反应生成难溶的钙皂，使继续形成气泡变得困难。同时，随着含气量的增加，混凝土变得更加粘稠，生成气泡也越加困难，而最初形成的气泡却在继续搅拌时被不断破坏，消失的气泡多于增加的气泡，因而含气量随搅拌时间的延续而下降。适宜的搅拌时间应通过试验确定，一般较普通混凝土稍长，约为2~3 min。

振捣密实：各种振动皆会降低混凝土的含气量，用振动台和平板振动器捣实，空气含量下降幅度比用插入式振动器的小。振

动时间越长,含气量下降越大。为了保证混凝土有一定的含气量,振动时间不宜过长,用插入式振动器时,一般振动不宜超过20s。

养护:养护对于引气剂防水混凝土的抗渗性影响很大,要求在一定温度和湿度下进行养护。低温养护对引气剂防水混凝土尤其不利。养护湿度越大,对提高引气剂混凝土的抗渗性越有利,如在合适温度的水中养护,则其抗渗性最佳。养护湿度对引气剂防水混凝土抗渗性能的影响见表9-15。

养护湿度对引气剂防水混凝土抗渗性能的影响 表 9-15

养 护 条 件	引 气 量 (%)	抗 压 强 度 (MPa)	抗 渗 压 力 (MPa)	渗 水 高 度 (cm)
自然养护	4.1	27.9	0.8	全 透
标准养护	4.1	30.9	1.4	4~5
水中养护	4.1	35.0	1.6	2~3

如马钢选矿厂2号泵房,混凝土设计抗渗标号为12,施工配合比为水泥:砂:石=1:2.19:3.5,掺入万分之1松香醇钠及1.5%氯化钠。工程建于1964年,使用以来,内部干燥,防水效果良好。

#### 9.4.2 减水剂防水混凝土

以各种减水剂拌制的防水混凝土,统称减水剂防水混凝土。目前用于配制防水混凝土的减水剂,主要有:木钙减水剂、糖蜜减水剂、MF和AF减水剂等。

按有无引气作用,减水剂分为引气型和非引气型两类。木钙减水剂、AF和MF等属于引气型的减水剂,用于配制防水混凝土时抗渗性能较好。

减水剂防水混凝土的配制,可遵循普通防水混凝土的一般规定,只按工程需要调节水灰比即可。

减水剂在防水混凝土中的常用掺量,与配制减水剂混凝土相当。

## 一、减水剂能提高混凝土抗渗性能的原因

混凝土中掺入减水剂后，能提高抗渗性能的原因可归纳如下：

混凝土中掺入减水剂后，在满足施工和易性的条件下，较大幅度地降低拌合用水量，从而减少混凝土游离水的数量和减少水分蒸发后留下的毛细孔体积，提高了混凝土的密实性，因而，防渗性提高；

减水剂的掺入，改变了混凝土中孔结构的分布，使孔径尺寸减小，总孔隙率降低，有利于改善抗渗性能。

掺入引气型减水剂（木钙减水剂、MF等），犹如掺入引气剂，在混凝土中产生封闭的气泡，从而降低泌水率，有利于提高混凝土的抗渗性。

## 二、减水剂的选择

MF和AF减水剂是一种高效能分散剂，其减水作用为12~20%，增强作用明显，可使混凝土的抗渗性指标提高一倍。使用时应用高频振动器排除大气泡。

木钙减水剂亦兼有引气作用，其分散作用不及MF和AF减水剂，一般可减水8~12%，对抗渗性提高十分显著，且具有缓凝作用，宜于夏季施工。减水剂对混凝土抗渗性能的影响，见表9-16。

上海铁合金厂某地下室和武钢泵站夏季施工中，分别采用木钙减水剂和糖蜜减水剂配制防水混凝土，其抗渗指标均有显著提高。AF减水剂应用在钢丝网水泥管和钢筋混凝土压力管中，也取得较好的抗渗效果。

### 9.4.3 三乙醇胺防水混凝土

用微量（占水泥重量的0.05%）早强防水剂三乙醇胺拌制的混凝土，称为三乙醇胺防水混凝土。三乙醇胺可提高混凝土的抗渗性，并且有早强和增强作用，适用于需要早强的防水工程。三乙醇胺防水混凝土从七十年代初期就开始大量应用于水塔、水池、地下室、泵房、设备基础等工程中，取得较良好的效果。



减水剂对混凝土抗渗性的影响

表 9-16

水 泥		减 水 剂		水灰比	坍落度 (cm)	抗 渗 性	
用 量 (kg/m <sup>3</sup> )	品 种	名 称	掺 量 (C × %)			标 号	渗透高度 (cm)
300	矿渣水泥	—	—	0.626	1.0	8	>12
300		JN	0.5	0.55	1.3	>20	3.15
300		NNO	0.5	0.55	1.4	>20	7.1
350	普通水泥	—	—	0.57	3.7	8	
350		MF	0.5	0.49	8.0	16	
350		木钙	0.25	0.51	3.5	>20	10.5

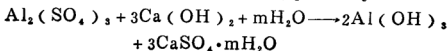
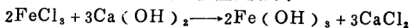
在混凝土中掺入微量三乙醇胺能提高混凝土抗渗性的基本原理为：三乙醇胺有催化加速水泥的水化作用，促进水化早期就生成较多的含水结晶产物，相应地减少了游离水，也就减少了由于游离水蒸发而遗留下来的毛细孔，从而提高了混凝土的抗渗性。

#### 9.4.4 氯化铁防水混凝土

氯化铁防水混凝土，是在混凝土拌合物中，加入少量氯化铁防水剂搅制成具有高抗渗性、高密实度的混凝土，已大量应用于水池、水塔、地下室、隧道和油罐等工程。用氯化铁配制的防水砂浆，则广泛应用于地下防水工程的砂浆拌面和大面积修补堵漏。

氯化铁防水混凝土所以能防水，其原因在于：

氯化铁防水剂的主要成分氯化铁、氯化亚铁、硫酸铝与水泥水化过程中产生的氢氧化钙反应，生成氢氧化铁、氢氧化亚铁、氢氧化铝等不溶于水的胶体，反应式如下：



这些胶体填充混凝土内的孔隙，增加混凝土的密实性，这是氯化铁防水混凝土提高抗渗性的主要原因；其次，由于泌水率降低，减少了混凝土内的孔隙；水化过程中生成的氯化钙，起激化水泥矿物加速水化，并与硅酸二钙、铝酸三钙和水生成氯硅酸钙和氯铝酸钙晶体，密实性提高，抗渗性能也相应提高。

氯化铁防水混凝土的配制和施工，与普通混凝土相似，但需注意以下问题：

选用质量合乎标准的氯化铁防水剂，氯化铁化学试剂不能用；氯化铁防水剂要先用水稀释，然后使用，严禁将氯化铁防水剂直接投入水泥或集料中；氯化铁防水剂的掺量以3%为宜，掺量过多，对钢筋有锈蚀危害和干缩影响较大，掺量过少效果不显著；配料准确，机械搅拌大于2 min方可出料；氯化铁防水混凝土的养护极为重要，自然养护7~14d要保持混凝土充分湿润。

## 9.5 泵送混凝土

用混凝土泵沿管道输送和浇筑混凝土拌合物，称泵送混凝土。由于施工工艺的变化，所采用的施工设备和混凝土配合比与用普通方法施工的混凝土有所不同。两者不同之点在于普通混凝土是根据所需的强度进行配制的。泵送混凝土除了根据所需强度外，还需要根据泵送工艺所需流动性、不离析、不泌水的要求配制，其中石子为骨架作用外，它的粒径大小和级配比普通混凝土要求严格，因为泵送是否顺利与石子的最大粒径和形状有关。通常石子最大粒径应不大于泵送管径的三分之一。石子粒径过大，特别是使用碎石类材料的干硬性混凝土不能输送，所以泵送混凝土的石子粒径要适宜，形状以圆形或近似圆形为好。此外，泵送混凝土的坍落度比较大，因此配制的泵送混凝土，其中水泥砂浆除满足填充粘结作用外，还要求在石子周围形成一定厚度、质量良好的水泥砂浆包裹层，将石子充分隔离开，使之互相不接触并保持一定间距，从而提高新拌混凝土的流动性。因此，对其配

合比的要求：粗集料符合自然连续级配，其中最大粒径不大于混凝土泵输送管径的三分之一；我国《钢筋混凝土工程施工及验收规范》GBJ204—83规定泵送混凝土最小水泥用量宜为 $300\text{kg}/\text{m}^3$ ；坍落度一般宜为 $10\sim 13\text{cm}$ ；砂率比普通混凝土提高 $8\sim 10\%$ （即控制在 $40\sim 45\%$ ）。

掺加粉煤灰，不仅对降低大体积混凝土的水化热有利，而且还能改善混凝土的粘塑性，对混凝土的泵送有利。

泵送混凝土常用的外加剂，为木钙减水剂。掺入木钙减水剂后，不但可以增加混凝土的流动性，有利于泵送施工，还可以起到节省水泥用量，延缓水化热的释放速度，减少温度应力，避免温度裂缝和减小干缩等都是有利的。加入木钙减水剂（ $0.25\%$ ），泵送混凝土的初凝时间可延缓 $5\text{h}$ 左右，终凝时间可延缓约 $8\text{h}$ ，这对于大体积混凝土施工中避免“冷缝”是有利的。图9-1所示新拌混凝土掺入木钙减水剂的试验结果。

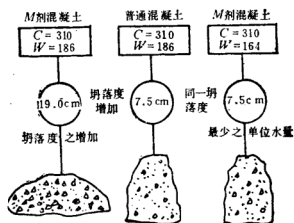


图 9-1 木钙减水剂对混凝土起减水或增加坍落度的影响

表9-17和表9-18为上海宝山钢铁总厂所用泵送混凝土的配合比（表9-17为未掺粉煤灰，表9-18为掺粉煤灰）。

上海宝钢工程泵送混凝土使用木钙减水剂后的经济效果，见表9-19。

深圳国际商业大厦是一栋大型的高层建筑，其建筑面积为

泵送混凝土的配合比

表 9-17

标号 $R_{28}$ (MPa)	碎石 粒径 (mm)	配 合 比			每m <sup>3</sup> 混凝土用料(kg)					坍落度 (cm)
		水 灰 比	砂 率 (%)	木 钙 掺 量 (%)	水 泥	砂	石	木 钙	水	
18.8	5~40	0.715	44	0.25	268	854	1086	0.670	192	11~13
22.5	5~40	0.620	43	0.25	310	816	1082	0.775	192	11~13
26.3	5~40	0.548	42	0.25	350	780	1078	0.875	192	11~13
18.8	5~25	0.715	45	0.25	282	861	1055	0.705	202	11~13
22.5	5~25	0.620	44	0.25	326	825	1047	0.815	202	11~13
26.3	5~25	0.548	43	0.25	369	786	1043	0.922	202	11~13

掺原状粉煤灰的泵送混凝土配合比

表 9-18

标号 $R_{28}$ (MPa)	碎石 粒径 (mm)	配 合 比				混凝土用料(kg/m <sup>3</sup> )						坍落度 (cm)
		$\frac{W}{C+F}$	$\frac{S}{a}$ (%)	$\frac{F}{C+F}$ (%)	$\frac{M}{C+F}$ (%)	C	S	G	M	F	W	
18.8	5~40	0.585	42	15	0.25	291	780	1078	0.855	51	200	11~13
22.5	5~40	0.521	41	15	0.25	326	745	1071	0.960	58	200	11~13
26.3	5~40	0.470	40	15	0.25	361	710	1065	1.062	64	200	11~13
18.8	5~25	0.585	42	15	0.25	305	770	1061	0.898	54	210	11~13
22.5	5~25	0.521	42	15	0.25	342	750	1037	1.007	61	210	11~13
26.3	5~25	0.470	41	15	0.25	379	715	1029	1.118	67	210	11~13

注: W—水; C—水泥; F—粉煤灰;  $\frac{S}{a}$ —砂率; G—碎石; S—砂; M—木钙减水剂。

49846m<sup>2</sup>, 高67.5m, 计二十层。自主楼第四层起采用混凝土泵垂直输送。泵送混凝土拌合物坍落度要求8~12cm。采用广东省湛江外加剂厂的FFT型减水剂(0.25%), 砂率为40.5~44.0%。使用效果良好, 同时节省了水泥。

北京中日友谊医院康复楼的地下工程施工中, 选用泵送工艺, 混凝土拌合物中掺入0.5%的AF减水剂, 坍落度控制在12~15cm, 可泵性能良好, 混凝土的抗压强度 $R_c = 21\text{MPa}$ ,  $R_{28} =$

表 9-19

施工 年度	混凝土 土量 ( $\text{万 m}^3$ )	水泥 用量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	年度 水泥 用量 ( $\text{t}$ )	节约水 泥用量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	节约水 泥总量 ( $\text{t}$ )	节约水泥 价值 (元)	减水 剂用量 ( $\text{t}$ )	减水剂 总费用 (元)	年度节 约金额 (元)
79年	23.8	275	65450	25 + 15	9520	571200	163.5	81750	489450
80年	42.2	300	126600	15	6330	379800	316	158000	221800
81年	37.0	300	111000	15	5550	333000	277.5	138750	191250
合计	103		303050		21400	1284000	757	378500	905500

注：(1) 加入木钙减水剂后节约水泥一般为  $5 \sim 12 \text{ kg}/\text{m}^3$ ，本表按节约 5 % 计算。

(2) 利用混凝土后期强度水泥用量由  $300 \text{ kg}/\text{m}^3$  减到  $275 \text{ kg}/\text{m}^3$ ，节约水泥  $25 \text{ kg}/\text{m}^3$ 。

(3) 本表仅限于厂区混凝土水泥用量。

(4) 泵送混凝土选用  $12 \pm 1 \text{ cm}$  坍落度，经过施工实践，一般控制在  $8 \sim 12 \text{ cm}$  (夏天取上限)。

34MPa。

北京地下铁道工程、南京37层的金陵饭店工程，武钢一米七工程也都采用减水剂配制泵送混凝土进行施工，取得满意的技术经济效益。

## 9.6 流态混凝土

所谓流态混凝土就是坍落度为  $5 \sim 10 \text{ cm}$  的基准混凝土，由运拌车运至现场，在浇灌前加入流化剂（高效减水剂），经搅拌而成坍落度为  $20 \pm 2 \text{ cm}$ ，自身能流动的混凝土拌合物。流态混凝土在英、美、加拿大等国家称为塑性混凝土 (Super-Plasticized Concrete)，在联邦德国和日本称为流动混凝土 (Flowing Concrete)。

流态混凝土，一方面具有水泥用量和用水量较多、坍落度约为  $20 \text{ cm}$  的大流动性混凝土的施工性能，便于泵送运输和浇筑；另一方面又可以得到近似于坍落度  $5 \sim 10 \text{ cm}$  的塑性混凝土的质

量。既满足了施工要求，又改善了混凝土的质量，因而受到广泛重视，应用规模逐渐扩大。可以说流态混凝土是一种节能、便于施工、技术效果和经济效益好的新型混凝土。

流态混凝土所用的流化剂是一种高效能减水剂，它与普通混凝土所用的减水剂在化学结构上并不相同，它对水泥粒子具有高度的分散性，而且使用量较多，几乎没有缓凝作用，引入混凝土中的空气量也比较少。用不同添加量来调节混凝土的流态化效果。国内外主要应用三聚氰胺磺酸盐缩合物(国产的SM 高效减水剂)萘磺酸甲醚缩合物(国产的NF, FDN、SN-2、UNF-2等高效减水剂)和改性木质素磺酸盐等。价廉的木质素磺酸钙虽能使混凝土拌合物增大，但因引气量较多，而使其强度显著降低。

流态混凝土配合比参考表

表 9-20

项 目	日 本	联 邦 德 国	英 国
<b>基准混凝土配合比</b>			
水泥(kg)	300	300	310
水(kg)	160	180	190
水灰比	0.533	0.600	0.613
砂率(%)	44.0	42.0	36.0
砂(kg)	806	780	770
石子(kg)	1026	1080	1090
石子最大粒径(mm)	20	20	20
细粉料总量(kg)	450	400~450	380
外加剂	引气减水剂	—	—
含气量(%)	4	—	—
坍落度(cm)	12	7	7
<b>流态混凝土</b>			
流化剂	萘系	三聚氰胺系	萘系
流化剂添加方法	后添加	同时添加	同时添加
流化后坍落度(cm)	18~22	20~23	20~23
混凝土浇灌方法	混凝土泵	料罐	料罐
(混凝土泵浇注占20%) (混凝土泵浇注占6%)			

流态混凝土的适用范围：在钢筋或钢筋束密集的构件或部位，以及断面窄小，振捣器不易到达的部位；要求灌注迅速的混凝土，如泵送混凝土；施工部位浇灌混凝土需要较长溜槽或导管的情况。但在常规施工如用起重机和吊斗以及手推车运输时，混凝土浇注后坡度与地乎超过3度时，以及喷射混凝土工程等均不宜采用。

配合比设计：可用常规配合比设计方法，但砂率需适当增加，控制在40%左右为宜。制备坍落度为8cm左右的混凝土。掺加水泥重量0.5~0.6%的流化剂为宜，若流化剂掺加经搅拌后，其坍落度尚未达 $20\pm 2\text{cm}$ ，则可适当增加流化剂的掺量。

表9-20是日本、联邦德国和英国三个有代表性的流态混凝土的配合比参考表。

施工须知：使用流化剂时，控制搅拌时间2min左右。出料后在30min内一定要浇注完毕，否则由于坍落度损失较大，较难保证施工质量。为有效控制混凝土坍落度损失，可在混凝土运拌车运输过程中分批添加高效减水剂，使其坍落度损失数值得到补偿，同时，比较经济。在应用流态混凝土时，要根据具体情况，多作现场试验和试件，以便评定流态混凝土的质量。

## 9.7 蒸养混凝土

蒸养混凝土中应用外加剂，可达到缩短蒸养时间、节省能耗、提高产品质量，节省水泥等多种效果。当养护设施少，要求产量高时，宜利用外加剂的早强性能来缩短混凝土制品的养护时间；当允许在养护设施中停放时间较长（即无提高产量要求）时，则可降低恒温温度或缩短通蒸汽的时间，通过加强保温来节省能耗，甚至在夏秋季节利用早强减水剂后，根本不需要蒸汽养护；当混凝土制品在水泥标号偏低，或受生产周期及养护设施的限制，达不到脱模强度时，宜选用高效减水剂或早强减水剂提高其脱膜强度。

适用于蒸养混凝土的外加剂应是早强非引气型减水剂，如三聚氰胺系减水剂（SM）、蔡系减水剂（FDN、UNF-2、NF、SN-2）、复合早强减水剂（H型、3F、S型）等。这是因为混凝土在蒸养过程中其拌合物内部的气体和水份受热膨胀，当混凝土的初期结构强度较低而不能抵抗这种膨胀压力时，就会出现质量问题。为了克服蒸养过程中的这种破坏作用，需要将混凝土制品在养护设施中静置较长时间或减慢升温速度。而利用早强非引气型减水剂，就可提高混凝土的初始结构强度，有效地抑制破坏作用，另外，由于减少了拌和用水量，可加速蒸养混凝土强度的发展。

根据减水剂对水泥的物化作用，对凝结速度还是有一定影响的，因此，应采用柔和的蒸养制度。首先，应给予一定的预养时间和慢速升温。另外，应降低减水剂的掺量，如在常温养护时高效减水剂的适宜掺量为0.5~0.7%，而蒸汽养护时的掺量为0.3%左右。

冶金部二十冶预制构件厂在蒸养混凝土中掺高效减水剂FDN0.5%，在保持坍落度不变的情况下（用水量减少15~18%），蒸汽养护混凝土的强度提高40~60%，若得出窑强度相当的情况下，可节约水泥用量10~15%。

天津市第二建筑构件厂在蒸养构件中掺UNF-2高效减水剂0.5%，节约水泥量5~11.1%，蒸养制度（升温—恒温—降温）由3—6—3（h）缩短为3—3—4（h），蒸养煤耗降低15.74%（每m<sup>3</sup>混凝土节煤15kg），混凝土出坑合格率及28d强度合格率都达到100%。

无锡水泥制品厂以往在生产装配式框架轻板时，采用蒸汽养护工艺，能耗较大。使用早强高效减水剂NSZ后，不用蒸养，在气温为15℃以上时，龄期2d的混凝土抗压强度可达设计标号的70%，起吊周期与原来蒸养的基本相同。这样每m<sup>2</sup>建筑轻板的生产成本下降，制品的质量也有所提高。

铁道科学研究院曾对掺减水剂的干硬性高强度混凝土进行了



蒸汽养护性能试验。试验比较四种高效减水剂（SM、FDN、JN和建1），在四个养护温度（20、60、80和100°C）的条件下进行。试验结果表明，在同样蒸汽养护温度时，掺减水剂在一定程度上能够提高混凝土的强度和抗冻性，但干硬性混凝土的提高率低于塑性混凝土（与不掺者相比）。蒸养温度对掺与不掺减水剂的混凝土性能有很大影响，恒温温度愈高、蒸汽养护混凝土的强度也愈大，但其28d的抗压、劈裂抗拉、抗折强度和抗冻融性均低于蒸汽养护温度低的混凝土。掺减水剂也不能改变蒸汽养护温度的影响规律。

国外也将超塑化剂（高效减水剂）应用于蒸养混凝土中。例如“超塑化剂在混凝土中的应用”一文介绍超塑化剂在蒸养混凝土中的使用效果，见表9-21，由表可见掺超塑化剂比不掺的蒸养混凝土强度有明显提高。蒸养恒温温度93°C的混凝土，其1d强度高于60°C蒸养的混凝土，但其28d强度确低于60°C的，而仍高于不掺减水剂者。

掺塑化剂对混凝土蒸养强度的影响

表 9-21

蒸养制度(h)及 恒温温度(°C)	外 加 剂 (%)	抗 压 强 度 (MPa)	
		1d	28d
5+3+10+降温, 60°C恒温	0	39	55
	0.8	59	84
5+3+10+降温, 93°C恒温	0	46	55
	0.8	66	77
20+蒸压养护, 185°C恒温	0	42	59
	0.8	70	77

由上述结果可知：掺减水剂或早强减水剂能显著提高蒸养混凝土的强度，但它仍遵循蒸养温度的影响规律。对于有抗拉、抗折、疲劳或耐久性要求的混凝土制品和结构，宜采用较低温度蒸汽养护，其效果更佳。

## 9.8 引气塑化砂浆

砌筑砂浆的性能应满足强度和工作性的要求。砂浆工作性的含义，主要包括砂浆是否容易拌和，拌成后的砂浆组分是否均匀，铺展和操作是否方便。

一般的水泥砂浆，为了满足工作性要求，则砂子间的孔隙必须全部由水泥和水所填满，并有一定数量的浆体包裹砂粒起润滑作用，这时的灰砂比通常是1:3。而1:3水泥砂浆的水泥用量大，强度较高，对于量大面广的砖墙砌体，从强度方面来考虑，砂浆的灰砂比只需1:5~10。但1:5~10的砂浆和易性很差，容易泌水，离析，并且不易铺展，操作较困难，因而，无法使用。为了克服这些缺点，在房建工程中习惯使用石灰膏浆来改善砌筑砂浆的工作性。石灰膏浆对改善砂浆的工作性很有效，但不能增加砂浆的早期强度，在硬化后期，能有一定的增强作用。由于石灰膏浆的制备，受石灰的供应、施工季节和气候的影响，使用不方便，还增加工地淋灰清除的工作量。因此，引气剂或引气型减水剂作为塑化和改善砂浆工作性的外加剂来替代石灰膏，可获得很好的技术、经济效果。

微沫剂用量对砂浆强度的影响

表 9-22

砂浆种类 及 标 号	水泥	材料用量 (kg/m <sup>3</sup> )				抗压强度 (×10Pa)		
		水泥	砂子	石灰膏	KF	3d	7d	28d
25 <sup>#</sup> 混合砂浆	325 <sup>#</sup>	120	1440	180	0	17.7/100	25.9/100	39.6/100
25 <sup>#</sup> 塑化砂浆	矿渣水泥	120	1440	0	0.8/万	26.2/148	32.0/124	55.4/160
50 <sup>#</sup> 混合砂浆		180	1400	160	0	41.2/100	51.6/100	66.6/100
50 <sup>#</sup> 塑化砂浆		180	1400	0	1.2/万	49.1/119	63.0/106	95.0/143

注：(1) 强度栏内，分母为相对值。

(2) 摘自冶建院试验总结资料。

试验结果表明,灰砂比大时,掺加引气剂或微沫剂能改善砂浆的工作性能,可节省石灰膏的用量,并且可以提高砂浆的强度。微沫剂用量对砂浆强度的影响见表9-22。

外加剂在混凝土工程及制品中的应用范围非常广泛,在此不作一一列举。在此附上各类混凝土选用外加剂参考表,列于表9-23中,致读者参考。

混凝土外加剂选用参考表

表 9-23

混凝土类别 外加剂类别	高强混凝土	防水混凝土	大体积混凝土	蒸养混凝土	预制构件混凝土	泵送混凝土	流态混凝土	夏季施工混凝土	冬季施工混凝土	负温施工混凝土	喷射混凝土	砌筑砂浆
高效减水剂	√			√	√	√	√		√	√	√	
普通减水剂		√	√		√	√		√				
早强剂		√		√	√				√	√		
早强减水剂		√		√	√				√	√		
缓凝剂			√				√	√				
缓凝减水剂			√			√	√	√				
引气剂												
引气减水剂		√			√							
速凝剂											√	
防水剂		√										
砂浆塑化剂												√
阻锈剂		*										
抗冻剂										√		

注:用氯化铁的防水混凝土。

## 附 录

### 附录1 混凝土外加剂的技术标准

#### 一、制定外加剂技术标准的意义

这些年来,随着我国建设事业的发展,混凝土外加剂的研究、生产和应用也有了很大的进步。据张云理高级工程师在1987年12月的统计:“目前外加剂品种比较齐全,产品牌号200余个,外加剂企业100多家,年生产能力为22万吨,约有9%的水泥中应用了外加剂。高效减水剂的性能达到国外同类产品的水平,木钙等减水剂已出口多年,在早强减水剂、防冻剂、速凝剂和膨胀剂等方面还有所创新”。但总的来说,外加剂在混凝土工程中应用的数量还不多。为了进一步促进外加剂的研究、生产和应用,使生产上有章可循,使用上有据可依,制订我国的外加剂技术标准和统一的试验方法势在必行。统一的标准和试验方法对指导外加剂的生产、保证混凝土工程的质量和扩大外加剂的应用等都有着重要的意义。自1982年起经各有关部门的共同努力,在水电部和城乡及环境保护部颁布标准的基础上,1987年底国家颁布了GB8075—87、GB8076—87和GB8077—87国家标准和统一的试验方法。

## 二、混凝土外加剂标准 (GB8076-87)

### 掺外加剂混凝土性能指标

### 附表 1

外加剂种类	性能指标	试验项目										钢筋锈蚀
		减水率 (%)	泌水率 (%)	含气量 (%)	凝结时间之差 (min)		抗压强度比 (%)				收缩率比 (%) (90d)	相对耐久性指标 (%)
					初	终	1d	3d	7d	28d	90d	
普通减水剂	一等品	≥8	≤95	≤3.0	-60 ~ +90	-60 ~ +90	—	≥115	≥115	≥110	≥100	≤120
	合格品	≥5	≤100	≤4.0	-60 ~ +90	-60 ~ +120	—	≥110	≥110	≥105	≥100	
高效减水剂	一等品	≥12	≤100	≤3.0	-60 ~ +90	-60 ~ +90	≥140	≥130	≥125	≥120	≥100	≤120
	合格品	≥10	≤100	≤4.0	-60 ~ +120	-60 ~ +120	≥130	≥125	≥120	≥115	≥100	
早强减水剂	一等品	≥8	≤95	≤3.0	-60 ~ +90	-60 ~ +90	≥140	≥130	≥120	≥110	≥100	≤120
	合格品	≥5	≤100	≤4.0	-60 ~ +120	-60 ~ +120	≥130	≥120	≥110	≥105	≥100	
缓凝减水剂	一等品	≥8	≤95	≤3.0	+60 ~ +210	≤+210	—	≥110	≥110	≥110	≥100	≤120
	合格品	≥5	≤100	≤4.0	+60 ~ +210	≤+210	—	≥110	≥110	≥105	≥100	

应说明对钢筋有无锈蚀危害

外加剂种类		性能指标	试验项目										应说明对钢筋有无锈蚀危害		
			减水率 (%)	泌水率 (%)	含气量 (%)	凝结时间之差 (min)		抗压强度比 (%)				收缩率比 (%) (90d)		相对耐久性指标 (%)	钢筋锈蚀
						初凝	终凝	1d	3d	7d	28d	90d			
引气减剂	一等品	$\geq 10$	$\leq 70$	$3.5 \sim 5.5$	$-60 \sim +90$	$-60 \sim +90$	—	—	$\geq 115$	$\geq 110$	$\geq 110$	$\geq 100$	$\leq 120$	200次 $\geq 80$	
	合格品	$\geq 8$	$\leq 80$	$3.5 \sim 5.5$	$-60 \sim +120$	$-60 \sim +120$	—	—	$\geq 110$	$\geq 110$	$\geq 110$	$\geq 100$		$\geq 300$	
	一等品	—	$\leq 100$	—	$-60 \sim +90$	$-60 \sim +90$	$\geq 140$	$\geq 130$	$\geq 115$	$\geq 100$	$\geq 95$	$\geq 95$	$\leq 120$		
	合格品	—	$\leq 100$	—	$-120 \sim +120$	$-120 \sim +120$	$\geq 130$	$\geq 125$	$\geq 110$	$\geq 95$	$\geq 95$	$\geq 95$			
缓凝剂	一等品	—	$\leq 100$	—	$+60 \sim +210$	$\leq +210$	—	—	$\geq 100$	$\geq 100$	$\geq 100$	$\geq 100$	$\leq 120$	200次 $\geq 80$	
	合格品	—	$\leq 100$	—	$+60 \sim +210$	$\leq +210$	—	—	$\geq 90$	$\geq 90$	$\geq 90$	$\geq 90$			
引气剂	一等品	$\geq 6$	$\leq 70$	$3.5 \sim 5.5$	$-60 \sim +60$	$-60 \sim +60$	—	—	$\geq 95$	$\geq 95$	$\geq 90$	$\geq 90$	$\leq 120$	$\geq 300$	
	合格品	$\geq 6$	$\leq 80$	$3.5 \sim 5.5$	$-60 \sim +60$	$-60 \sim +60$	—	—	$\geq 80$	$\geq 80$	$\geq 80$	$\geq 80$			

注：1.除含气量外，表中所列数据为掺外加剂混凝土与基准混凝土的差值或比值。2.凝结时间指标“-”号表示提前，“+”号表示延缓。3.相对耐久性指标一栏中，“200次 $\geq 80$ ”表示将28d龄期的掺外加剂混凝土试件冻融循环200次后，动弹性模量保留值 $\geq 80\%$ ；“ $\geq 300$ ”表示28d龄期的试件经冻融后，动弹性模量保留值等于80%时掺外加剂混凝土与基准混凝土冻融次数的比值 $\geq 300\%$ 。4.对于可以用高频振捣排除的，由外加剂所引入的气泡的产品，允许用高频振捣。达到某类型性能指标要求的，可按本表进行命名和分类，但须在产品说明书和包装上注明“用于高频振捣的 $\times \times$ 剂”种。

匀 质 性 指 标

附表 2

试 验 项 目	指 标
含固量或含水量	a. 对液体外加剂, 应在生产厂所控制值的相对量的3%内 b. 对固体外加剂, 应在生产厂所控制值的相对量的5%内
密 度	对液体外加剂, 应在生产厂所控制值的 $\pm 0.02$ 之内
氯离子含量	应在生产厂所控制值相对量的5%之内
水泥净浆流动度	应不小于生产控制值的95%

试 验 项 目 及 所 需 数 量\*

附表 3

试验项目	外 加 剂 类 别	试验类别	试 验 所 需 数 量			
			混凝土 拌 批数**	每批取 样数目	掺外加剂 混凝土总 取样数目	基 准 混凝土总 取样数目
减 水 率	除早强剂、缓凝剂外各种外加剂	混凝土拌合物	3	1次	3次	3次
坍 落 度	各种外加剂	混凝土拌合物	3	1次	3次	3次
含 气 量	各种外加剂	混凝土拌合物	3	1个	3个	3次
泌 水 率	各种外加剂	混凝土拌合物	3	1个	3个	3个
凝结时间	各种外加剂	混凝土拌合物	3	1个	3个	3个
抗压强度	各种外加剂	硬 混 凝 土	3	12或15块	36或45块	36或45块
收 缩	各种外加剂	硬 混 凝 土	3	1块	3块	3块
钢筋锈蚀	各种外加剂	新拌或硬化砂浆	3	1块	3块	3块
相对耐久性指标	引气剂、引气减水剂	硬 混 凝 土	3	1块	3块	3块

\* 试验龄期参考外加剂性能指标的试验项目栏。

\*\* 试验时, 检验一种外加剂的三批混凝土要在同一天内完成。

外加剂检验项目

附表 4

测定项目	外加剂品种								备 注
	普减 水通剂	高减 水效剂	早强 水强剂	缓减 水凝剂	引减 水气剂	早强 剂	缓凝 剂	引气 剂	
固体含量	√	√	√	√	√	√	√	√	
密 度									液体外加剂必测
细 度			√						粉状外加剂必测
pH值	√	√	√	√	√				
表面张力		√							
泡沫性能					√			√	
氯离子含量	√	√	√	√	√	√	√	√	
硫酸钠含量			√						含有硫酸钠的早强 减水剂或早强剂必测
还原糖份				√			√		木质素磺酸钙减水 剂必测
水泥净浆流动度	√	√	√	√	√				两种任选一种
水泥砂浆流动度	√	√	√	√	√	√	√		

附录2 我国混凝土外加剂生产企业简明表

附表 5

省别	序号	企业名称	通讯地址	产品名称	掺 量 (水泥×%)	参考价格 (元/吨)
吉 林 省	1	吉林省开山屯 化学纤维浆厂	吉林省龙井 县开山屯镇	M型混凝土 减水剂	0.25	700
	2	吉林省德惠县 混凝土外加剂厂	吉林省德惠 县	HZ-1 早强 剂	2.5~3.0	375
				HZ-2 高效 减水剂	0.7~1.5	1550
	3	吉林省通化矿 务局石人化工厂 水泥制品厂	吉林省通化 县	775型速凝剂		600



续表

省别	序号	企业名称	通讯地址	产品名称	掺量 (水泥×%)	参考价格 (元/吨)
黑 龙 江 省	4	黑龙江省 低温建研所 中试厂	哈尔滨清 滨路20号	MS-F混凝土早 强减水剂	3.5~5	350
				HSM 高效早强减 水剂	2~3	1100
				MS-F-B蒸养型 早强减水剂	8	400
				GM-F早强减水剂		1200
				NON-F防冻剂	10	1050
				MN-F防冻剂	15	950
				KM-F防冻剂		1150
				BM-F防冻剂		750
	5	黑龙江省 安装公司混 凝土外加剂 厂	哈尔滨道 里区顾乡上 江街	GMN早强减水剂		930~950
				MN-F5"防冻剂	15	750
				KM-F7"防冻剂		1000
				JA 防冻剂		1050
	6	哈尔滨建 筑技术研究 所实验厂	哈尔滨市 西大直街360 号	早强剂		1200
				防冻剂		1200
				抹灰砂浆防冻剂		800
				砂浆微沫剂		12000
	7	齐齐哈尔 市氯化铵厂	齐齐哈尔 市榆村屯	NC早强剂	2~4	350
				NC-II 防冻剂	3~10	800
				TG缓凝减水剂		800

续表

省别	序号	企业名称	通讯地址	产品名称	掺量 (水泥×%)	参考价格 (元/吨)
黑龙江省	8	齐齐哈尔市水泥添加剂厂	齐齐哈尔市榆村屯	MS-1早强剂 T-40低温附加剂 S-微沫剂 S-40早强剂		1200 1500 1200 900
	9	鸡西市水泥速凝剂厂	黑龙江省鸡西市	红星速凝剂	2.5~4	568
辽宁省	10	辽宁省建科所中试厂	沈阳市和平大街6段8号	LD防冻剂 NG减水早强剂	5~10 2~6	1060 450
	11	国营凌新化工厂	辽宁省辽阳县	UNF-2高效减水剂		1760
				UNF-4 早强减水剂	1.5~2.5	760
	12	沈阳有机化工二厂	沈阳大东区北大马路6段1号	HFD-1 防冻剂 WN-3高效减水剂 WN-6早强减水剂	6.5~10 0.5~1.0	1050 2400 2000
	13	沈阳有机化工二厂分厂	沈阳大东区北大马路6段1号	CW-1早强减水剂 KW抗冻剂	5 15	300 1150
	14	沈阳市荣华化工厂	沈阳市新城子铁道西	NC早强剂 NC-2负温早强剂 TG缓凝减水剂 S-1砂浆抗冻剂	3 3~10	300 830 900 300
	15	沈阳市前民混凝土外加剂厂	沈阳市于洪区洪乡前民村	NG减水早强剂 FD防冻剂	5~15	320

续表

省别	序号	企业名称	通讯地址	产品名称	掺量 (水泥×%)	参考价格 (元/吨)
辽宁省	16	沈阳油脂化学厂工程队	沈阳西区保工街二段3号	FD防冻剂		1030
	17	大连第二有机化工厂	辽宁省大连市	NF高效减水剂	0.5~1.0	2800
				NF-II高效减水剂	0.5~1.0	1980
				NNOF减水剂	0.75~1.0	500
				ZB-3型抗冻剂		1200
				JT早强减水剂	3~5	260
				JP防冻剂	10	1200
辽宁省	18	大连北方信息联合开发公司	辽宁省大连市	ZB-3型抗冻剂		1200
	19	锦州铁合金厂综合服务公司建材厂	辽宁省锦州市	JT早强减水剂	3~5	260
				JP防冻剂	10	1200
河北省	20	河北省水利厅工程局外加剂研究试验厂	河北省石家庄建设大街38号	DH <sub>3</sub> 高效减水剂	0.5~0.7	1650
				DH <sub>4</sub> 高效缓凝减水剂	0.5~0.7	1650
				DH <sub>5</sub> 引气缓凝高效减水剂	0.15~0.20	1300
				DH <sub>6</sub> 早强高效减水剂	1~1.5	1200
				DH <sub>7</sub> 砂浆增塑剂	0.01~0.03	7200
				DH <sub>8</sub> 防冻高效减水剂	5~10	1340
				DH <sub>9</sub> 引气剂	0.01~0.04	6500
				DH-861速凝早强减水剂		1000

续表

省别	序号	企业名称	通讯地址	产品名称	掺量 (水泥×%)	参考价格 (元/吨)
河北省	21	华北冶金 矿建第二建 筑公司化工 厂	河北省沙 河县裕链	KF微孔塑化剂		19500
	22	河北省栾 城县太行化 工厂	河北省石 家庄栾城县	太行牌NC早强剂	2~4	290
	23	河北唐山 市前进化工 厂	河北省唐 山市吉祥路	SNC改性剂	2~10	I 型 230 II 型 320
	24	河北省泊 头市外加剂 厂	河北省泊 头市西关街 644号	NF减水剂 BSS微沫剂	0.5~1.0	2500 15000
河南省	25	河南省新 乡辉县减水 剂厂	河南省辉 县	NFA高效减水剂	0.5~1.0	1800
内蒙古	26	包头市第 一化工厂	包 头 市	NF-1减水剂	0.5~1.0	1640
新疆	27	新疆天山 化工厂	新疆乌鲁 木齐北郊十 三户	MSS早强剂 MN-G防冻剂 THH缓凝剂	2.5~3.0 15 0.20	360 800
	28	新疆有机 化工厂	新疆乌鲁 木齐小水渠	NF高效减水剂		780(液)
	29	新疆梧桐 化工厂	新疆五家 渠	天山1型减水剂	0.2~0.35	1000
山西省	30	山西省建 二公司建材 厂	山西省太 原市建设南 路双塔南巷	TF减水剂 HM减水剂	1.5~2.0	350(含固 28%) 750

续表

省别	序号	企业名称	通讯地址	产品名称	掺量 (水泥×%)	参考价格 (元/吨)
山西	31	山西省万荣县坑西建材化工总厂	山西省万荣县坑西	FS早强剂		370
				FS抗冻早强剂		800
				CON-A减水剂	0.005~0.01	19000
				微沫剂	0.005~0.01	17000
				ST-3早强减水剂	1.5~2.0	1000
	32	山西省万荣县荣河城南化工厂	山西省万荣县荣河里南里庄	RSF改性微沫剂	0.005~0.01	14000
				CA复合早强剂	2~3	550
				RC高效减水剂	0.05~0.1	450
				AE减水剂	0.005~0.01	14000
				HHKM防冻剂	10	1000
				SWR缓凝减水剂		850
	33	山西省万荣县坑西五洲化工厂	山西省万荣县坑西		0.10~0.20	
				KW-A型早强剂	1~2	700
				KW-B型早强高	1~2	1000
				效减水剂		
				CON-A型引气复	0.005~0.01	19000
				合减水剂		
山东	34	山东省裕兴化工厂分厂	济南北郊五柳闸14号	NC早强剂	2~4	275
	35	山东省定陶县磷肥厂	山东省定陶县城公园路南端	NC-1早强剂	2~4	270
	36	山东省东风化肥厂	山东沂源四号信箱	NC-2早强剂	3~10	800
				NC-3防冻剂	4~10	1150

续表

省别	序号	企业名称	通讯地址	产品名称	掺量 (水泥×%)	参考价格 (元/吨)
山东省	37	山东鲁光 化工厂	山东蒙阴 203信箱	SD防冻剂	4~10	1100
	38	山东莱芜 硫酸厂	山东省莱 芜市	FDN减水剂	0.5~1.0	2000
				FDN-F减水剂	0.5~1.0	1800
	39	山东济南 向阳化工一 厂	济南市济 南路55号	W-201水性铅浆	5	6630
	40	山东省平 阴县外加剂 厂	济南平阴 县城南	NC-1早强剂	2~4	260
				NC-2早强剂	3~10	750
				TG减水缓凝剂	0.1~0.15	850
				S-1砂浆抗冻剂		280
	41	青州市化 工实验厂	山东益都 城南徐桥	NF高效减水剂	0.5~1.0	2200
				PJ普通减水剂	0.2~0.3	1100
				GS砂浆塑化剂	0.01	15000
江苏省	42	交通部二 航局二公司 服务公司综 合厂	青岛市东 海路6号	PC-2型引气剂	0.015~0.02	5000
				NNO引气减水剂		
					1.4(液体)	2700
	43	江都县减 水剂厂	江苏省江 都县城北	建I型高效减水剂	0.5~1.0	1600
				AF高效减水剂	0.5~1.0	1350
				MF高效减水剂	0.5~0.75	2230
				NNO高效减水剂		2000
				FE高效减水剂	0.5~0.7	2000
				建II型高效减水剂	0.3~1.0	2400
	44	镇江市金 星化工厂	镇江市南 门外矿机路	金星1型早强剂	2	280
				金星2型早强剂	2	280

续表

省别	序号	企业名称	通讯地址	产品名称	掺量 (水泥×%)	参考价格 (元/吨)
江 苏 省	44	镇江市金星化工厂	镇江市南门外矿机路	金星 3 型早强减水剂	2	300
				金星 4 型早强高效减水剂	2	730
				皂化油隔离剂		170
	45	江苏如东县第三化工厂	如东县马塘镇	金陵 1 号减水剂	1.5	1000
				金陵 2 号减水剂	2.0	800
				金陵 3 号减水剂	0.5~0.75	2000
	46	吴县磷肥厂	苏州浒墅关革命村	SM 高效减水剂	0.5~1.0	1200(液)
				S 型早强高效减水剂	1.5~2.5	720~740
	47	启东县海复混凝土外加剂厂	启东县海复镇逸先街 47 号	S 型早强 高效减水剂	1.5~2.5	695
				海复 1 型早强剂	1~1.5	500
				海复 2 型早强减水剂	1~1.5	550
				海复 3 型早强高效减水剂	1~1.5	850
				海复 4 型缓凝减水剂	0.1~0.15	830
				ST-2 早强 高效减水剂	1.5	750
	48	泰县建材化工厂	泰县大埭	ST-2B 早 强减水剂	2	470
	49	常州建材化工厂	常州劳动东路	M17 超塑化剂	0.6~1.2	1400
				高效多功能减水剂	0.5~1.0	1800(粉) 900(液)
				砂浆防水剂		2000
				缓 凝 剂	0.5~1.0	1100

续表

省别	序号	企业名称	通讯地址	产品名称	掺量 (水泥×%)	参考价格 (元/吨)
江 苏 省	50	南通县减水剂厂	南通县金沙镇南通灵桥	ST早强减水剂 ST(B)早强减水剂	1.5 2.0	680 470
	51	镇江市长江建筑外加剂厂	镇江市凤车山上	TN-1防冻早强剂 TN-2早强剂 TN-3早强减水剂 TN-4缓凝减水剂 SR表面缓凝剂 砂浆塑化剂	3 3 3	850 330 330 330 800 600
	52	沭阳县化工厂	沭阳县沭淮路30号	PR减水剂		1100 (冬用) 750 (夏用)
	53	徐州混凝土外加剂厂	徐州市省建四处九里山基地	J851早强剂	2.5~5	610
				J85速凝剂	3~5	600
	54	南京防水材料研制厂	南京汉中门龙蟠里10号	四钟牌防水剂	5	600~650
	55	淮南矿务局合成材料厂	淮南市望峰岗	NF高效减水剂	0.5~1.0	1800~ 2000
	56	十七冶企业公司建筑材料厂	安徽省马鞍山市	ESJ混凝土早强剂	5	480
	57	芜湖卫星化工厂	芜湖市中山南路73号	R型混凝土早强减水剂	1.5~2	700
	58	安徽白湖造纸厂	安徽巢湖市青山	CW-A早强减水剂	5	180



续表

省别	序号	企业名称	通讯地址	产品名称	掺量 (水泥×%)	参考价格 (元/吨)
安徽省	59	庐江矾矿 劳动服务公司	庐江县矾矿	ZM早强剂	8	145
	60	庐江县膨胀剂厂	安徽省庐江县车陂山	建星牌膨胀剂	10~20	136
	61	安徽省巢湖市外加剂厂	安徽省巢湖市银屏乡顶山	PTT减水剂	0.2~0.3	650
				JPT早强减水剂		1900
				PPT膨胀减水剂	15~20	210
浙江省	62	浙江水电部十二局施工科学研究所	浙江建德 沧滩	PT 糖蜜缓凝减水剂	0.1~0.2	840
				ZT转化糖蜜减水剂	0.1~0.2	890
				MG早强减水剂	1.5~2.0	370
				BLY引气减水剂	0.30	900
				MN早强减水剂	2	285
	63	浙江瑞安综合糖厂	浙江瑞安 岭歧	ST缓凝减水剂	0.2~0.3 (液)	350
	64	浙江省东阳县混凝土减水剂厂	浙江东阳县王坝头	糖蜜减水剂	0.1~0.2	800
	65	浙江省衢州乌溪江混凝土减水剂厂	浙江衢州 乌溪江小湖南	糖蜜减水剂	0.1~0.2	850
				ZW早强减水剂	2~3	500
	66	浙江省平阳矾矿建材厂	浙江苍南 矾山镇	ESJ早强防冻剂	5	480
				FS膨胀剂	10~20	136

续表

省别	序号	企业名称	通讯地址	产品名称	掺量 (水泥×%)	参考价格 (元/吨)
浙江省	67	浙江省上虞合成材料厂	浙江上虞虞北闸	NF高效减水剂	0.5~1.0	2000
湖南省	68	湖南湘潭市潭建减水剂厂	湘潭市疗养院对面	潭建牌减水剂	0.5~1.0	1927
	69	湖南牛马司煤矿速凝剂厂	湖南牛马司煤矿	高效782型速凝剂	6	500
				湘0-1型速凝剂	6~8	460
省	70	冷水江市速凝剂厂	湖南省冷水江市	782型速凝剂	6~8	450
				红星1型速凝剂	2.5~4	550
				WJ-1型速凝剂	6~8	550
湖北省	71	武汉市葛店化工厂武昌分厂	湖北武昌白沙洲琛家巷	FNS高效减水剂 FH-2早强减水剂	0.5~1.0 1~2	1985 895
	72	老河口林产化工总厂	湖北省老河口市	TR2减水剂	0.2~0.3	1400
	73	武汉四新建材助剂厂	武汉市汉阳鲤鱼洲	CRS超塑化剂	0.2~0.70	820
	74	黄石建材外加剂厂	湖北省黄石沿湖路59号	FDN减水剂	0.2~1.0	1900
江西省	75	江西国营黄岗山造纸厂	江西省宜春县潭山镇	JMN减水剂	0.2~0.3	500
	76	江西上饶减水剂厂	江西省上饶	NF高效减水剂	0.5~1.0	1800
四川省	77	四川省邛崃县混凝土外加剂厂	四川省邛崃县西河坝里仁街	MZS早强减水剂	2.5~3.0	320

续表

省别	序号	企业名称	通讯地址	产品名称	掺量 (水泥×%)	参考价格 (元/吨)
四川省	77	四川省邛崃县混凝土外加剂厂	四川省邛崃县西河坝里仁街	JZS复合早强剂	2.5~3.0	320
				糖钙缓凝减水剂		1100(粉)
						600(液)
				负温抗冻剂	6~8	1600
				砂浆微孔塑化剂	0.005~0.015	16000
	78	四川省双流县化工厂	四川省双流县华阳镇	砂浆微沫剂	0.005~0.01	15000
				GM-1早强减水剂	3~3.5	250
				GM-2早强减水剂	3~3.5	290
	79	四川省蛇纹矿化工厂	四川省彭县白水河	FGM缓凝剂		340
				TGM-2型早强剂	2.5~3.0	230
	80	四川省十二建公司新型建材厂	成都市新南门外致民东路28号	MZS-1早强剂	2.5~3.0	320
				MZS-2早强剂	2.5~3.0	360
				MZS-3低温早强剂	1.5	475
				MZS-4早强剂	2	850
广东省	81	广东省湛江外加剂厂	广东省湛江市霞赤三路	FDN高效减水剂	0.2~1.0	2400
				FDN-S高效减水剂	0.2~1.0	1980
				FFT高效减水剂	0.25~1.0	1750
				FDN-1000高效减水剂	0.2~1.0	1850
	82	广州造纸厂	广州市河南工业大道	MG减水剂	0.15~0.30	630
				MY减水剂	0.2~0.3	590
	83	广州助剂化工厂	广州市河南工业大道石岗路	减水剂-14A	0.5~1.0	100(含固≥35%)

续表

省别	序号	企业名称	通讯地址	产品名称	掺量 (水泥×%)	参考价格 (元/吨)
广 西 省	84	广西贵县糖厂	广西贵县	QA减水剂	0.15~0.25	160~200
	85	梧州市第一建筑工程公司科研所	广西梧州市	WNC早强减水剂	3.3	250
	86	桂林市民用化工厂	广西桂林市龙船坪13号	微沫剂	0.005~0.01	18000
	87	广西建科所	广西南宁	复合减水早强剂	4	400
福 建 省	88	福建省漳平造纸厂	福建省漳平县	WN-1减水剂	0.2~0.3	600
北 京 市	89	北京化工总公司四洋有机化工厂(原北京焦化厂) 北京市延庆县腐植酸厂	北京东郊双家坟	建1高效减水剂	0.5~1.0	1350
				AF高效减水剂	0.5~0.75	1250
			北京延庆县城北王庄	长城牌腐植酸盐类减水剂	0.2~0.30	800
天 津 市	90	天津自强化工厂	天津北郊铁东路	UNF-2 高效减水剂	0.3~1.5	1650
				UNF-5 高效减水剂	0.5~0.75	1800
				UNF-6 高效减水剂	0.3~0.6	
				UNF-4 早强减水剂	1.5~2.5	550
	91	雍阳减水剂公司	天津市武清县东蒲洼乡	UNF-2 早强减水剂	0.3~1.5	1760
				UNF-4 早强减水剂	1.5~2.5	550

续表

省别	序号	企业名称	通讯地址	产品名称	掺量 (水泥×%)	参考价格 (元/吨)
天津市	91	雍阳减水剂公司	天津市武清县东蒲洼乡	UNF-5 非引气性减水剂	0.5~0.75	1650
				UNF-5C 超早强减水剂	1~2	2500
				UNF-5F 抗冻型减水剂	3~5	1200
				泵送剂		1200
				缓凝剂		850~1100
	92	天津市同生化工厂综合加工厂	天津市北郊引河桥西	NC早强剂	2~4	280
	93	天津市合成材料厂	天津东郊程林庄工业区	N-1减水剂	0.5~1.0	1600
上海市				N-2减水剂	0.5~1.0	1700
	94	天津市第四建筑工程公司劳动服务公司	天津市河西区大沽路	早强减水剂	2~4	770
	95	上海五四助剂厂	上海奉贤县五四农场	SN-2高效减水剂	0.5~1.0	1850
	96	上海建筑材料厂	上海奉贤太日镇	H型早强减水剂	2.5~3.0	286
	97	上海洋泾化工厂	上海浦东洋泾镇桃园沟10号	3F早强减水剂	2~3	440
	98	上海市宝山县长江水泥厂	上海市宝山县杨行镇	R型早强减水剂	2	440
	99	上海华联建筑外加剂厂	上海浦东大同路1016号	HL-101普通减水剂	0.2~0.3	700
				HL-301早强减水剂	1.5~2.0	

续表

省 别	序 号	企 业 名 称	通 讯 地 址	产 品 名 称	掺 量 (水泥×%)	参 考 价 格 (元/吨)
上 海 市	99	上海华联 建筑外加剂 厂	上海浦东 大同路1016 号	HL-302 早强减水 剂	1.5~2.0	415
				HL-401 表面缓凝 剂	2.5~3 kg/m <sup>2</sup>	
				HL-601 高强特种 混凝土外加剂	9	
	100	上海硅酸 盐制品厂		711速凝剂	3	450
				782速凝剂	6	350

注：本表摘自“北京建材”1986年第6期卞葆芝工程师的文章稍加整理、补充而得；由于原材料提价幅度较大，某些产品的实际售价已高于参考价格。

## 参 考 文 献

---

- [1] 张冠伦、张云理编著,《混凝土外加剂原理及其应用技术》,上海科技文献出版社,1985年。
- [2] 石人俊主编,《混凝土外加剂性能及应用》,中国铁道出版社,1985年。
- [3] 卢璋、吴佩刚、顾德珍编著,《混凝土外加剂概论》,清华大学出版社,1985年。
- [4] 日本材料科学会編,《コンクリート用化学混合剤》1972年。
- [5] 胶凝材料科学编写组,《胶凝材料科学》,中国建筑工业出版社,1980年。
- [6] 重庆建工学院、南京工学院编著,《混凝土学》,中国建筑工业出版社,1981年。
- [7] 吴中伟编著,《水泥基复合材料科学导论》,武汉工业大学北京研究生部油印讲义,1983年。
- [8] 张冠伦、方元, H型混凝土早强减水剂对矿渣水泥作用机理的研究,《混凝土与水泥制品》,1983年第3期。
- [9] 张冠伦、方元,复合铝酸盐速凝剂对硅酸盐水泥水化行为的分析,《同济大学学报》,1981年第2期。
- [10] 周惠南,矿渣硅酸盐水泥混凝土低温硬化的早强问题,山东省建研所油印资料,1981年。
- [11] 吉田弥智,第2回高性能减水剂国际会议に出席して,《セメント・コンクリート》No416, Oct, 1981。
- [12] 服部健一、铃江重俊、冈田英三郎,高性能减水剂のセメント粒子への吸着,《セメント・コンクリート》No416, Oct, 1981。
- [13] 叶琳昌、沈义编著,《大体积混凝土施工》,中国建筑工业出版社,1987年。
- [14] 赵志缙等编著,《新型混凝土及其施工工艺》,中国建筑工业

- [15] [苏]C.A.米罗诺夫著, 项玉璞、崔静忠、王利华摘译, 《混凝土冬季施工理论与方法》, 中国建筑工程出版社, 1982年。
- [16] V.S.Ramachandran, Concrete Admixtures Handbook, 1986年。
- [17] 黄士元等译, 《混凝土科学——有关近代研究的专论》, 中国建筑工程出版社, 1986年。